

Технологические решения и опыт промышленной переработки жидких хромсодержащих отходов

© 2023. В. А. Бродский¹, к. х. н., доцент,
А. В. Перфильева¹, к. т. н., главный специалист,
Ю. О. Малькова¹, вед. инженер, А. В. Колесников¹, к. т. н., доцент,
Н. М. Макарова², д. х. н., начальник отдела,

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,

²Федеральное государственное унитарное предприятие
«Федеральный экологический оператор»,
119017, Россия, г. Москва, Пыжевский пер., д. 6,
e-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

Анализ перечня жидких отходов I и II классов опасности федерального классификационного каталога отходов (ФККО) показал, что к одному из наиболее распространённых отходов относятся сточные воды, отработанные технологические растворы, содержащие ионы хрома (III, VI). Данный вид отходов составляет до 15% от общего количества жидких техногенных отходов I и II классов опасности, образующихся в результате деятельности гальванических и химических предприятий. Соединения шестивалентного хрома относятся к классу токсичных, чрезвычайно опасных веществ, предельно допустимая концентрация (ПДК) в воде водных объектов питьевого назначения для хрома (VI) составляет 0,05 мг/л. Особенностью данного вида отходов является повышенный солевой фон, характерный для электролитов, используемых в гальванических производствах.

В статье представлены экспериментальные данные, а также приведены принципиальные технологические решения по обезвреживанию хромсодержащих сточных вод и отработанных технологических растворов. Предложена технологическая схема, содержащая четыре основные стадии: восстановления шестивалентного хрома, выделения трёхвалентного хрома из водных растворов, отделения сопутствующих соединений тяжёлых и цветных металлов, фильтрационная доочистка раствора. Экспериментальные исследования показали, что в зависимости от ионного состава среды эффективность выделения соединений трёхвалентного хрома из водных растворов методом электрофлотации варьирует от 8 до 95%. Введение анионного флокулянта позволяет повысить степень извлечения до 99% и более.

Ключевые слова: промышленные отходы, сточные воды, хром (VI), хром (III), ионы тяжёлых металлов, технология, дисперсная фаза, флокуляция, электрофлотация, фильтрация.

Technological solutions and experience of industrial processing of liquid chromium-containing waste

© 2023. V. A. Brodskiy¹ ORCID: 0000-0003-2266-795X²
A. V. Perfiljeva¹ ORCID: 0000-0002-6923-8709, Yu. O. Malkova¹ ORCID: 0000-0002-6166-9950²
A. V. Kolesnikov¹ ORCID: 0000-0002-4586-6612, N. M. Makarova² ORCID: 0000-0003-3113-4899²

¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,

²Federal State Unitary Enterprise “Federal Environmental Operator”,
6, Pyzhevsky Pereulok, Moscow, Russia, 119017,
e-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

Analysis of the list of liquid wastes of hazard classes I and II in the Federal Classification Catalog of waste (FCCW) showed that one of the most common wastes is wastewater, waste technological solutions containing chromium ions (III, VI). This type of waste accounts for up to 15% of the total amount of liquid technogenic waste of hazard classes I and II, formed as a result of the activities of electroplating and chemical enterprises. Hexavalent chromium compounds belong to the class of toxic, extremely dangerous substances, the maximum permissible concentration (MPC) in the water of drinking water bodies for chromium (VI) is 0.05 mg/L. A feature of this type of waste is the increased salt background characteristic of electrolytes used in electroplating industries.

The article presents experimental data, as well as basic technological solutions for the neutralization of chromium-containing wastewater and waste technological solutions. A technological scheme containing four main stages is proposed:

reduction of hexavalent chromium, isolation of trivalent chromium from aqueous solutions, separation of accompanying compounds of heavy and non-ferrous metals, filtration post-treatment of the solution. Experimental studies have shown that, depending on the ionic composition of the medium, the efficiency of isolation of trivalent chromium compounds from aqueous solutions by electroflotation varies from 8 to 95%. The introduction of an anionic flocculant makes it possible to increase the degree of extraction to 99% or more.

Keywords: industrial waste, wastewater, chromium(VI), chromium(III), heavy metal ions, technology, dispersed phase, flocculation, electroflotation, filtration.

Образование многих видов техногенных отходов (ТО) связано с применением устаревших технологий, которые во многих случаях используются и в настоящее время. В качестве примера применения таких технологий можно привести использование электролитов (ЭЛ) шестивалентного хромирования в гальванических производствах. Данные электролиты позволяют получать покрытия высокого качества, однако крайне токсичны. Полный переход на менее токсичные ЭЛ трёхвалентного хромирования до сих пор не завершён по причине более низких эксплуатационных свойств получаемых покрытий.

Анализ перечня жидких ТО (ЖТО) I и II классов опасности, приведённых в федеральном классификационном каталоге отходов (ФККО), показал, что необходима переработка таких ЖТО, как отработанные кислоты (серная, соляная, азотная, фосфорная), остатки щелочных реагентов (гидроксидов калия и натрия), отходов, содержащих соединения хрома(VI), отработанные растворы обработки металлических поверхностей (фосфатирования, оксидирования, обезжиривания, пассивации, травления и других), отработанные ЭЛ (никелирования, цинкования, кадмирования и другие), ЭЛ, имеющие в своём составе цианистые соединения, отработанные медно-аммиачные растворы, растворы, содержащие серебро и другие ценные компоненты (Приказ Роспотребнадзора от 22.05.2017 № 242).

Количество хромсодержащих отходов в общем объёме ЖТО достигает 15%. В то же время, соединения хрома(VI) относятся к классу токсичных, чрезвычайно опасных веществ. В соответствии с законодательством Российской Федерации, предельно допустимая концентрация (ПДК) в воде водных объектов питьевого назначения для хрома(VI) составляет 0,05 мг/л, хрома(III) – 0,5 мг/л в соответствии с показателями СанПиН 2.1.4.1074-01, что в общем случае соответствует требованиям ВОЗ, ЕС, USEPA [1]. В связи с этим задача переработки хромсодержащих отходов требует особого внимания.

Хром и его соединения широко применяются во многих отраслях промышленности,

в том числе в металлургии при плавках сталей, при нанесении гальванических покрытий. Добавки хрома используются при выплавке сталей особой прочности, пригодных для изготовления землероходческих и буровых машин, сталей с повышенной коррозионной устойчивостью и жаростойкостью [2, 3]. Соединения шестивалентного хрома (хромовая и дихромовая кислоты, их соли) широко используются в различных технологических процессах гальванохимических производств (ГП): при химическом травлении и пассивировании поверхности деталей из обычной, оцинкованной и кадмированной стали, медных сплавов, при хромировании и электрополировании стальных деталей, а также при электрохимическом анодировании деталей из алюминия. Высокотоксичные соли хрома(VI) используются для получения коррозионностойких декоративных покрытий.

Актуальность переработки жидких хромсодержащих отходов обусловлена двумя основными причинами:

- 1) экологическими, обусловленными токсичностью соединений хрома(VI);
- 2) экономическими, обусловленными тем, что соединения хрома могут быть утилизированы с получением ценных компонентов, в том числе катализаторов на основе оксида хрома(III).

Цель работы – экспериментальный поиск и апробация оптимальных технологических решений обезвреживания и утилизации жидких хромсодержащих отходов сложного состава с выделением продуктов, пригодных для дальнейшей переработки.

Объекты и методы исследования, технологические решения

В практике очистки ЖТО наиболее часто встречаются многокомпонентные хромсодержащие системы. В таблице 1 представлен перечень жидких ТО, содержащих соединения хрома(III) и (VI) в соответствии с перечнем ФККО. Таким образом, деятельность металлургических, гальвано-химических и металлообрабатывающих производств приводит

Таблица 1 / Table 1

Состав жидких отходов ФККО, содержащих соединения хрома(III, VI)
Composition of liquid waste FCCW containing chromium compounds(III, VI)

Код Code	Назначение Appointment	Состав, % Composition, %	Производство (тех. процесс) Production (tech. process)
3 63 351 11 10 1	Растворы химического хромирования Chemical chrome plating solutions	Cr(VI) – 17,50; H ₂ O – 82,50	Химическая обработка металлов. Химическое хромирование чёрных металлов Chemical processing of metals. Chemical chrome plating of ferrous metals
3 63 441 12 10 2	Электролит хромирования отработанный высокоопасный Chromium plating electrolyte waste highly hazardous	1. Fe – 9,00; Cr(VI) – 22,56; H ₂ SO ₄ – 12,96; Cd – 3,01; Zn – 5,35; Cu – 2,31; Pb – 0,08; Al ₂ (SO ₄) ₃ – 7,22; H ₂ O – 37,49 2. Fe – 0,02; Ca – 0,05; Mg – 0,03; Cu – 0,01; Cr(III) – 0,10; Zn – 0,02; Cr(VI) – 0,02; H ₂ O – 99,72	Обработка металлических поверхностей методом электролитического осаждения. Хромирование металлических поверхностей Treatment of metal surfaces by electrolytic deposition. Chrome plating of metal surfaces
3 63 812 11 10 2	Смешанные стоки обработки металлов и нанесения покрытий на металлы, содержащие соединения хрома Mixed wastewater of metal processing and coating of metals containing chromium compounds	Fe – 0,0007; Cu – 0,01; Cd – 0,005; Pb – 0,01; Mn – 0,0008; Zn – 0,01; Ca – 0,0005; S – 0,03; Ni – 0,003; Cr(III, VI) – 0,28; H ₂ O – 99,65	Обработка поверхности металлов и нанесение покрытий на металлы Metal surface treatment and coating of metals

к образованию большого количества металл-содержащих ЖТО, отработанных технологических растворов (ОТР) и сточных вод (СВ), содержащих ионы и растворимые соединения хрома в различных валентных состояниях.

Государственная политика в области обращения с отходами I и II классов опасности определяется национальным проектом «Экология» и предусматривает переработку таких отходов с использованием наилучших доступных технологий, к которым относятся физико-химические методы обработки [4].

При извлечении малорастворимых соединений металлов из многокомпонентных систем возможны следующие варианты:

1. Ионы металлов образуют малорастворимые соединения в виде гидроксидов при близких значениях pH. Примерами таких смесей служит система Cr(III)-Fe(III)-Al(III); pH 7,0.

2. Ионы металлов образуют малорастворимые соединения в виде гидроксидов при различных значениях pH, при этом при минимальной растворимости этих соединений pH отличается на две, три и более единицы.

К таким системам можно отнести Cr(III)-Cu(II), Ni(II)-Zn(II); Cr(III)-Fe(II), Ni(II)-Cd(II) и др. Различие величин pH минимальной растворимости составляет 2,5 единицы. В этом случае, при низких значениях pH, один из компонентов системы присутствует в ионном виде, другой – в дисперсном состоянии.

В результате анализа состава хромсодержащих ЖТО для их обезвреживания предложена технологическая схема (рис. 1, 2), содержащая три основные стадии:

I. Восстановления растворимых соединений Cr(VI) до Cr(III).

II. Выделения Cr(III) из водных растворов в виде малорастворимых соединений – гидроксидов Cr(OH)₃.

III. Отделения твёрдой части, содержащей малорастворимые соединения чёрных (ЧМ) и цветных металлов (ЦМ), в том числе содержащей гипс (CaSO₄) и CaF₂ и доочистки растворов от дисперсной фазы труднорастворимых соединений Cr³⁺, ЧМ и ЦМ.

Одним из перспективных и современных методов доочистки СВ от ионов металлов является метод электрофлотации (ЭФ) [5,

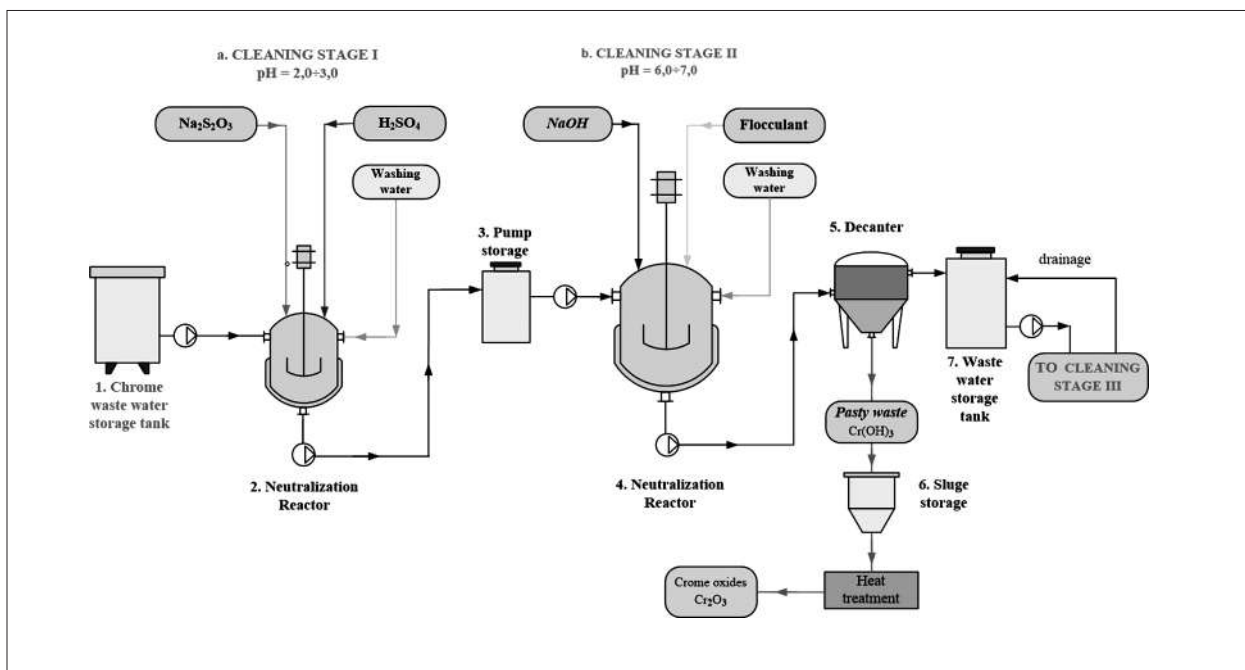


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема процесса очистки хромосодержащих сточных вод, стадии I и II, извлечения соединений Cr(III)
 Fig. 1. Schematic flow diagram of the process of purification of chromium-containing wastewater, stages I and II, extraction of Cr(III) compounds

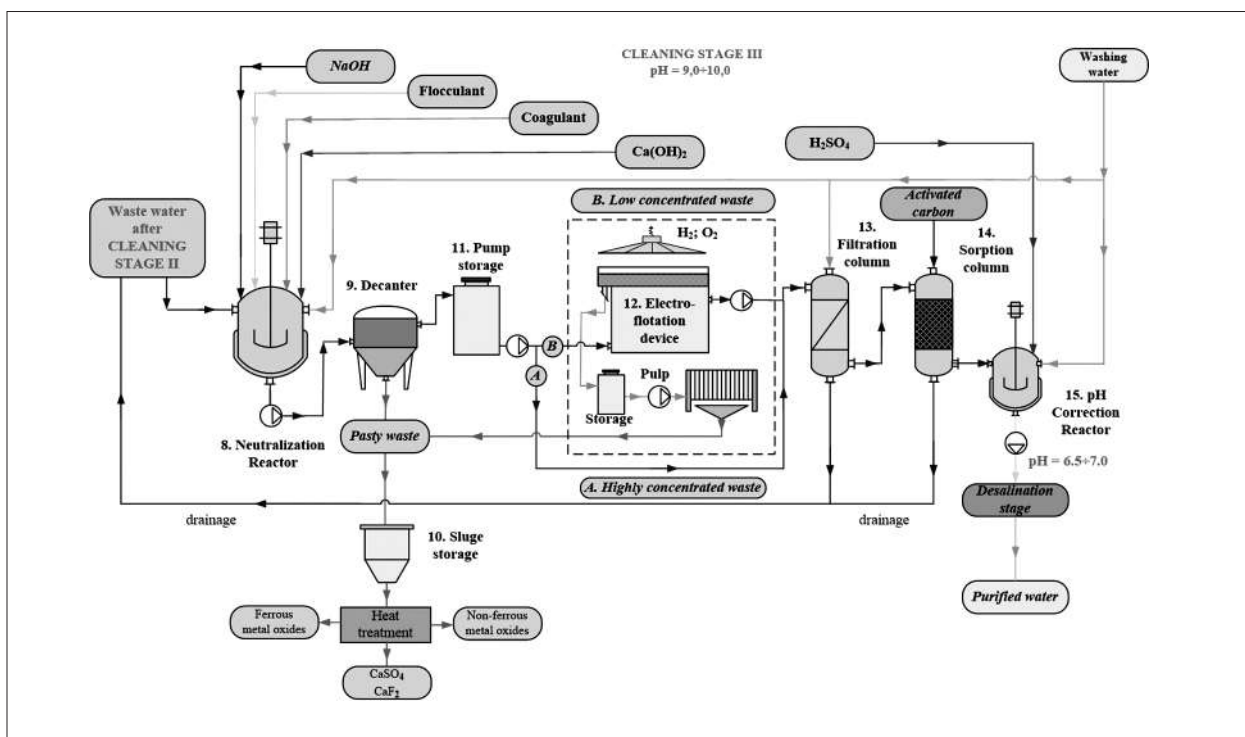
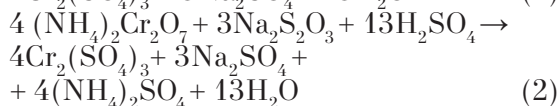
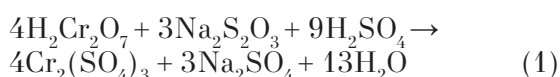


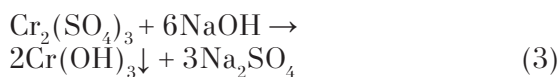
Рис. 2. Принципиальная технологическая схема процесса очистки хромосодержащих сточных вод, стадия III извлечения цветных и тяжёлых металлов
 Fig. 2. Schematic flow diagram of the process of purification of chromium-containing wastewater, stage III extraction of non-ferrous and heavy metals

6], подходящий в качестве метода очистки СВ либо метода доочистки ОТП с суммарной концентрацией по ионам металлов до 300 г/л. Устройство и принцип действия промышленного электрофлотационного аппарата приведены в [7].

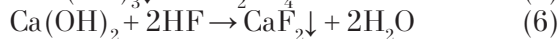
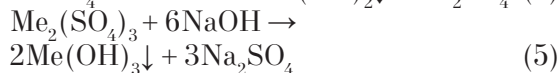
В качестве реагента восстановителя на стадии I возможно использование гипосульфита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHSO_3 , Na_2SO_3 , SO_2 (и других соединений четырехвалентной серы), стальных и алюминиевых стружек и других восстановителей [8–10]. Реакции восстановления шестивалентного хрома гипосульфитом натрия протекают в соответствии с уравнениями:



На следующем этапе (стадия II) в реакторы добавляется раствор NaOH , либо жидкий щелочной отход до значения pH 6,0–7,0:



На заключительной стадии III происходит выделение дисперсной фазы, содержащей малорастворимые соединения (МС) тяжёлых и цветных металлов (ТМ и ЦМ) и выделения CaSO_4 и CaF_2 (при наличии в отходах ионов Ca^{2+} и F^-) в виде осадков в интервале pH 9–10:



Предложенная схема очистки отвечает современным требованиям к переработке отходов I и II классов опасности с получением вторичных продуктов – гидроксидов хрома(III), пригодных для переработки.

В соответствии с принятой схемой очистки, основными стадиями очистки являются: восстановление растворимых соединений Cr(VI) до Cr(III), перевод ионов Cr(III) металлов в форму МС с использованием реагентных методов с последующим ступенчатым отделением дисперсной фазы (ДФ) МС Cr(III) от ДФ соединений сопутствующих металлов Me(II, III) от потока очищаемого раствора. На стадии

ях очистки I–II для укрупнения частиц ДФ МС хрома(III) и интенсификации процесса их отделения от очищаемой воды целесообразно использовать растворы флокулянтов [11].

После нейтрализации (стадии очистки I, II), раствор с ДФ МС хрома(III), ТМ и ЦМ целесообразно декантировать с целью отделения твёрдой фазы от жидкой, а осветлённый раствор следует подать на стадию доочистки (стадия III), на которой целесообразно использовать коагулянты [11, 12].

Таким образом, с целью подбора оптимальных технологических параметров процесса очистки необходимо:

- исследовать зависимость остаточных концентраций ионов металлов, присутствующих в отходе в фильтрате от pH среды;
- исследовать эффективность процесса ЭФ извлечения МС хрома(III) из растворов с различным ионным составом;
- дать оценку влияния природы флокулянтов на физико-химические характеристики и показатели эффективности извлечения ДФ МС хрома(III) из водных растворов методами электрофлотации и фильтрации.

Экспериментальные исследования проводили с использованием модельных растворов, имитирующих по качественному и количественному составу хромсодержащие СВ. Модельные растворы, в зависимости от условий эксперимента, содержали:

- малорастворимые соединения Cr^{3+} ;
- катионы ТМ и ЦМ и соли жёсткости (Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+});
- анионы (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , F^- , S^{2-} , PO_4^{3-} и др.);
- высокомолекулярные соединения (флокулянты) анионного, катионного и неионного типов.

Перевод ионов хрома(III) и сопутствующих металлов в форму МС осуществляли путём корректировки pH обрабатываемых растворов в диапазоне 5–10. Исследование ЭФ активности МС хрома(III) проводили при объёмной плотности тока, варьировавшейся в диапазоне 0,1–0,4 А/л. Исходная концентрация ионов хрома(III) в растворах варьировалась от 50 до 150 мг/л, катионов – до 1 г/л, анионов – до 1 г/л. Концентрация флокулянтов – 2 мг/л. Фильтрацию растворов проводили с использованием обеззоленных фильтров «синяя лента» с диаметром пор 2–3 мкм.

Эффективность процесса очистки растворов от МС хрома(III) и сопутствующих металлов оценивали по показателю степени извле-

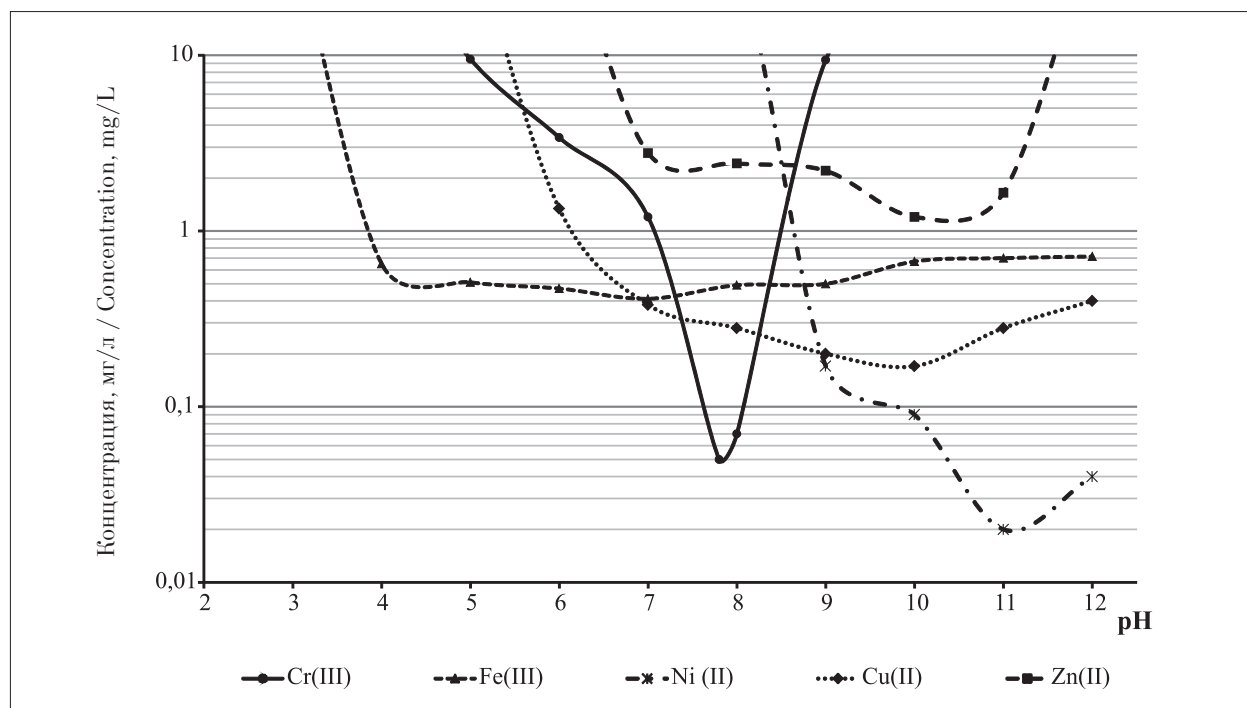


Рис. 3. Логарифмы остаточных концентраций ионов металлов в фильтрате в зависимости от pH среды: 1 – Cr(III), 2 – Fe(III), 3 – Ni(II), 4 – Cu(II), 5 – Zn(II). $C_{исх.}(Me^{n+}) = 50 \text{ мг/л}$

Fig. 3. Logarithms of the residual concentrations of metal ions in the filtrate depending on the pH of the medium: 1 – Cr(III), 2 – Fe(III), 3 – Ni(II), 4 – Cu(II), 5 – Zn(II). $C(Me^{n+}) = 50 \text{ мг/л}$

чения металлов (α , %), которую рассчитывают как отношение разницы между исходной и конечной концентрациями металлов в растворе (в связанной, ионной и молекулярной формах): $\alpha = [(C_0 - C_T)/C_0] \cdot 100\%$. Массовую концентрацию металлов определяли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра KVANT-2A по стандартизованной методике.

Результаты и обсуждение

Влияние pH среды на физико-химические характеристики основных металлов, входящих в хромосодержащие СВ. На первом этапе экспериментальных исследований было изучено влияние pH среды на растворимость соединений хрома(III), железа(III), никеля(II), меди(II) и цинка(II) методом фильтрации с использованием обеззоленных фильтров «синяя лента». Зависимость остаточной концентрации исследованных металлов от pH представлена на рисунке 3.

Установлено, что образование МС хрома(III) в водных растворах возможно после достижения pH 5,0. Минимальная остаточная концентрация хрома(III) в фильтрате наблюдается при pH 8,0 и составляет 0,05 мг/л (более 99,9% хрома переходит в форму МС). Увеличение pH до 9 и выше приводит

к резкому повышению растворимости ДФ, что, в соответствии с данными диаграммы состояния потенциал-pH, может быть объяснено растворением гидроксида хрома $Cr(OH)_3$ в щелочной среде с образованием хромат-ионов CrO_4^{2-} [13]. Ионы Fe^{3+} на 99% переходят в форму МС уже в интервале pH 4–5. Минимальная остаточная концентрация железа в фильтрате не превышает 0,4 мг/л при pH 7. Исследование влияния pH на растворимость частиц ДФ меди позволило установить, что, начиная с pH 6, более 97% меди находится в труднорастворимом виде, минимальной растворимостью частицы ДФ меди обладают в интервале pH 9–11. Так, при pH 10, 99% меди находится в дисперсной форме, остаточная концентрация – 0,17 мг/л. Ионы цинка(II) на 98% переходят в форму МС при pH 10, а ионы никеля(II) на 99,9% при pH 11. Остаточная концентрация ионов цинка и никеля в растворе составляет 1,2 и 0,02 мг/л соответственно.

Данные о растворимости ДФ позволяют сделать вывод о том, что исследуемые металлы в случае совместного нахождения в растворе могут быть выделены из раствора при последовательном извлечении соединений железа и (или) хрома, хрома и марганца в интервалах pH 5,0–8,0; 9,0–11,0 соответственно. При этом, при наличии в отходе железа, целесообразно провести предварительное обезжеле-

зивание раствора в интервале pH 4,0–5,0, что позволит селективно отделить MC хрома и соединения ЦМ.

С целью оптимизации технологических параметров разработанной схемы в части стадии доочистки было проведено обобщение экспериментальных исследований процесса ЭФ извлечения MC хрома(III) из растворов с различным ионным составом (табл. 2). Показано, что процесс ЭФ извлечения MC хрома(III) интенсифицируется в присутствии ионов Fe²⁺, Fe³⁺ и Al³⁺. Присутствие остальных

ионов не влияет на эффективность ЭФ процесса, либо затрудняет его.

Показано, что наибольшее негативное воздействие на эффективность протекания ЭФ процесса оказывают соли жёсткости, а также нитрат-ионы (рис. 4). С повышением мольного отношения ионов Cr³⁺ по отношению к ионам Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ с 1 : 1 до 1 : (1–10), степень извлечения хрома снижается с 77–79 до 8–10% [14]. Таким образом, показана целесообразность использования флокулянтов, позволяющих

Таблица 2 / Table 2

Эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома(III) в присутствии ионов различной природы
Efficiency of electroflotation extraction of poorly soluble chromium(III) compounds in the presence of ions of various nature

№	Дисперсная фаза / Disperse phase	Показатели процесса / Process indicators	
		α, % (электро-флотация ЭФ / electro-flotation EF)	τ _{эф} , мин τ _{EF} , min
1	Cr(OH) ₃	80–83	12–15
2	[Cr(OH) ₃]*:[Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻] = 1 : (2–10)	28–92	
3	[Cr(OH) ₃]:[CO ₃ ²⁻ , F ⁻ , S ²⁻ , PO ₄ ³⁻] = 1 : (1–10)	30–90	
4	[Cr(OH) ₃]:[Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺] = 1 : (1–10)	8–79	
5	[Cr(OH) ₃]:[Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺] = 1 : (2–10)	65–80	
6	[Cr(OH) ₃]:[Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺] = 1 : (1–10)	85–95	

Примечание: C_{исх.} Cr³⁺ = 50–100 мг/л, i_{об.} = 0,2–0,4 А/л.
Note: C_{res.} Cr³⁺ = 50–100 mg/L, i_v = 0.2–0.4 A/L.

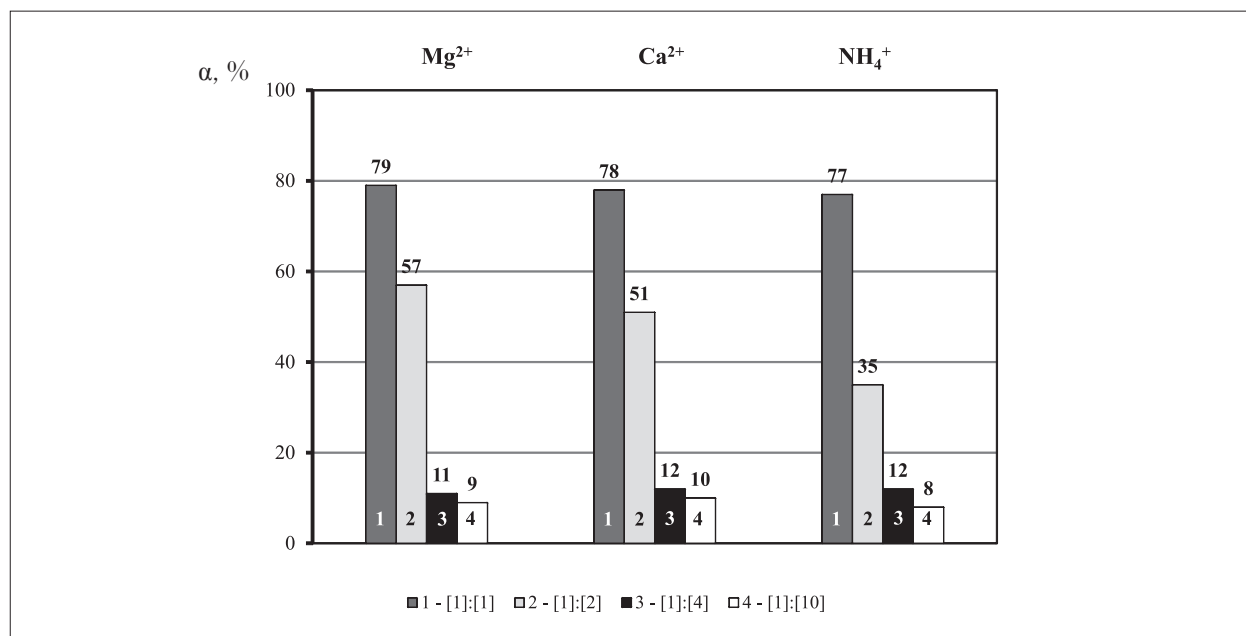


Рис. 4. Влияние катионов Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺ на степень извлечения малорастворимых соединений хрома, C(Cr³⁺) = 50 мг/л, i_{об.} = 0,2–0,4 А/л
Fig. 4. The effect of Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺ cations on the degree of extraction of poorly soluble chromium compounds, C(Cr³⁺) = 50 mg/L, i_v = 0.2–0.4 A/L

Таблица 3 / Table 3

Влияние природы флокулянтов на физико-химические характеристики и эффективность извлечения малорастворимых соединений хрома (III)
 The influence of the nature of flocculants on the physico-chemical characteristics and efficiency of extraction of poorly soluble chromium (III) compounds

Дисперсная фаза Dispersed phase	Природа флокулянта Floculant nature	d_{cp} , мкм d_{av} , mμ (average diameter)	ζ , мВ ζ , mV (electrokinetic potential)	α_{max} , % (ЭФ) α_{max} , % (electroflotation, EF)	$C_{ост. Cr^{3+}}$, мг/л (ЭФ) $C_{res. Cr^{3+}}$, mg/L (EF)	$C_{ост. Cr^{3+}}$, мг/л (ЭФ+Ф) $C_{res. Cr^{3+}}$, mg/L (EF & F, filtration)
$Cr(OH)_3$	–	13,5	15	80–83	8–10	2,5–2,6
$Cr(OH)_3 + M 10$	анионный anionic	91,5	8–10	98–99	0,5–1	0,04–0,06
$Cr(OH)_3 + ПАА-ГС$		72,5	10–12	92–96	2–4	0,3–0,5
$Cr(OH)_3 + A 137$		48,5	10–12	88–90	5–6	0,8–1,2
$Cr(OH)_3 + N 300$	неионный nonionic	50,2	15	66–68	16–17	0,8–1,2
$Cr(OH)_3 + C 496$	катионный cationic	52,5	8–10	92–94	3–4	0,3–0,5

Примечание: $C_{исх. Cr^{3+}} = 50-100$ мг/л, $C_{флок.} = 2$ мг/л, $i_{об.} = 0,2-0,4$ А/л.
 Note: $C_{res. Cr^{3+}} = 50-100$ mg/L, $C_{floc.} = 2$ mg/L, $i_v = 0.2-0.4$ A/L.

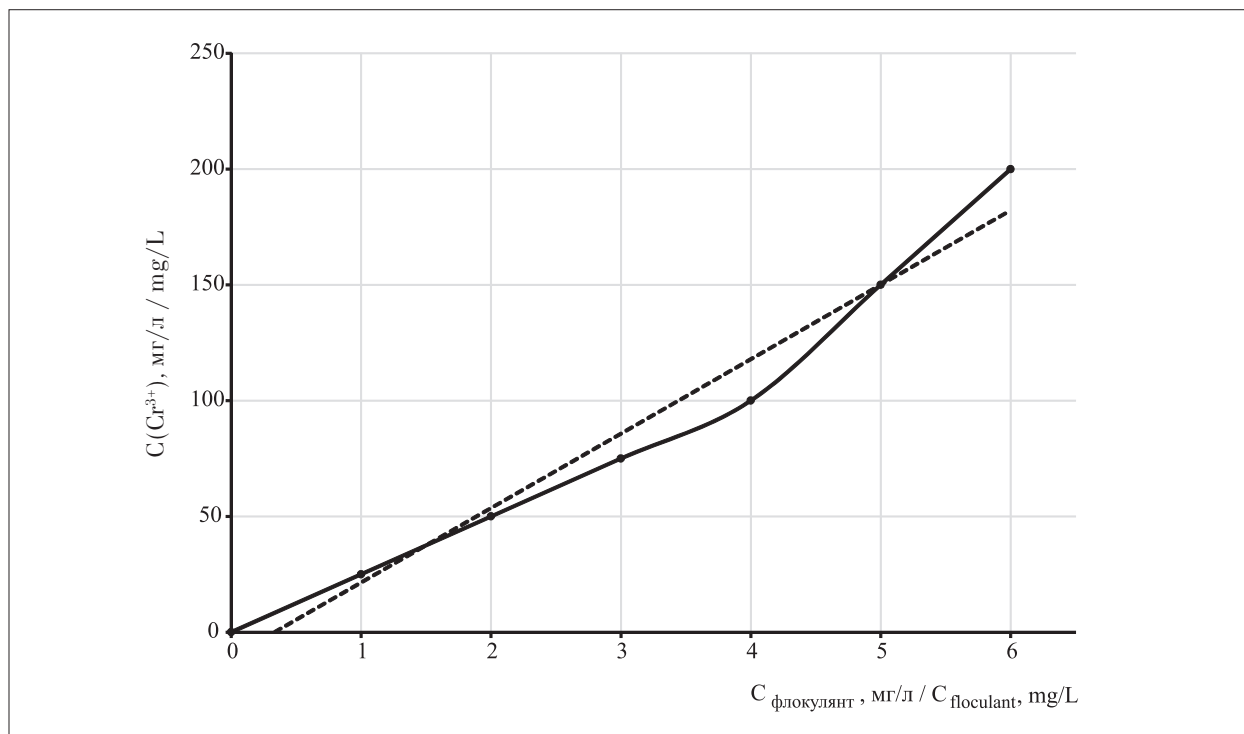


Рис. 5. Зависимость концентрации флокулянта М-10 от исходной концентрации малорастворимых соединений хрома
 Fig. 5. Dependence of the concentration of flocculant M-10 on the initial concentration of poorly soluble chromium compounds

повысить эффективность процесса ЭФ извлечения МС хрома (III).

В таблице 3 представлены полученные ранее данные [15], обобщающие влияние флокулянтов различной природы на физико-химические характеристики (средний гидродинамический диаметр d_{cp} , электрокинетический потенциал ζ) и показатели эффектив-

ности извлечения частиц ДФ МС хрома (III) методами ЭФ и фильтрации (Ф).

Наибольшую эффективность показал анионный флокулянт М-10. Степень извлечения увеличивается с 80–83 до 98–99%, а остаточная концентрация уменьшается с 2,5 до 0,04–0,06 мг/л. Данный факт обусловлен тем, что в присутствии М-10 ДФ $Cr(OH)_3$ обла-

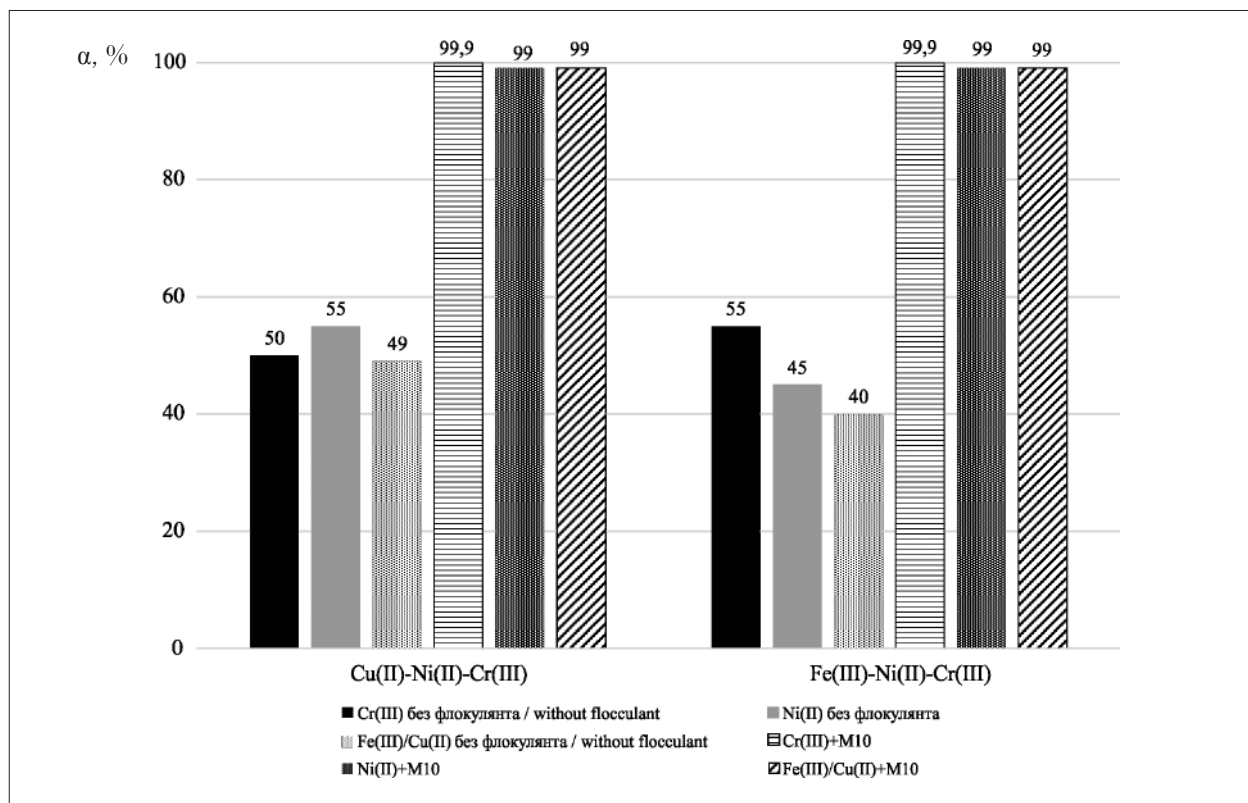


Рис. 6. Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома(III) из трёхкомпонентных систем Cu(II)–Ni(II)–Cr(III) и Fe(II)–Ni(II)–Cr(III) с флокулянт M-10, $C_{\text{исх.}}(\text{Me}^{n+}) = 50 \text{ мг/л}$, pH 9–9,5, $C_{\text{исх.}}(\text{M10}) = 2\text{--}5 \text{ мг/л}$, $i_{\text{ог.}} = 0,2\text{--}0,4 \text{ А/л}$
Fig. 6. Electroflotation extraction of poorly soluble chromium (III) compounds from 3-component systems Cu(II)–Ni(II)–Cr(III) and Fe(II)–Ni(II)–Cr(III) with flocculant M-10, $C(\text{Me}^{n+}) = 50 \text{ mg/L}$, pH 9–9.5, $C(\text{M10}) = 2\text{--}5 \text{ mg/L}$, $i_v = 0.2\text{--}0.4 \text{ A/L}$

дает наиболее крупным размером, ζ-потенциал ближе к изоэлектрической точке.

Установлена зависимость концентрации вводимого в систему флокулянта M-10 от исходной концентрации МС хрома(III), при которой достигается максимальная степень извлечения ($\alpha \geq 95\%$) при продолжительности ЭФ 8–10 мин с использованием флокулянта M-10 (рис. 5). Анализ зависимости позволил рассчитать соотношение исходной концентрации МС хрома(III) к введённому флокулянту, которое составляет 1 : (0,03–0,04). Данное соотношение концентраций позволяет поддерживать средний гидродинамический диаметр $d_{\text{ав}}$ ДФ на уровне 90–120 мкм. Аналогичная зависимость характерна для более распространённого промышленного флокулянта ПАА-ГС.

На рисунке 6 представлены обобщающие результаты ЭФ извлечения МС хрома(III) из трёхкомпонентных модельных систем. Как показали результаты исследований, использование специально подобранных флокулянтов и условий их применения позволяет интенсифицировать ЭФ процесс извлечения

малорастворимых соединений ТМ и ЦМ в 2–3,5 раза и повысить их степень извлечения с 5–60 до 92–99%, соединений хрома(III) – до 99,9% при условии последующей фильтрации.

Заключение

Экспериментальные исследования и опыт промышленной эксплуатации предложенной трёхстадийной схемы очистки СВ и ОТР, содержащих ионы хрома(VI), показали, что совместное использование реагентной обработки, ЭФ, и мембранной очистки СВ, при условии использования коагулянтов в количестве 50–100 мг/л и флокулянтов в количестве 2–5 мг/л, позволяет добиться следующих показателей очистки: степень очистки от МС хрома более 99%, сопутствующих ТМ и ЦМ – 92–99%; остаточная концентрация по ионам ТМ и ЦМ – не более 0,1 мг/л.

Реализована возможность селективного выделения и разделения в виде пастообразного продукта с влажностью 60% гидроксидов хрома(III) и сопутствующих металлов с низ-

ким значением рН образования гидроксидов (рН 5,0–6,0) и смеси гидроксидов ТМ и ЦМ образование гидроксидов при рН 9,0–10,0.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках ВИГ-2022-073.

References

1. Water Framework Directive (WFD) 2000/60/EC [Internet resource] <https://www.eea.europa.eu/policy-documents/water-framework-directive-wfd-2000> (Accessed: 19.11.2023).
2. Kolpishon E.Yu., Ivanova M.V., Shitov E.V. Nitrogen-containing steels of equivalent composition // Ferrous Metals. 2007. No. 2. P. 10–12 (in Russian).
3. Gorynin I.V., Malyshevskiy V.A., Kalinin G.Yu., Mushnikova S.Yu., Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V. Corrosion-resistant high-strength nitrogenous steels // Questions of materials science. 2009. No. 3 (59). P. 7–16 (in Russian).
4. Korolkov M.V., Mazhuga A.G. Fundamentals of the state policy of the Russian Federation to create a new industry for industrial waste processing // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 6–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012
5. Mohtashami R., Shang J.Q. Electroflotation for treatment of industrial wastewaters: A focused review // Environmental Processes. 2019. V. 6. P. 325–353. doi: 10.1007/s40710-019-00348-z
6. Khelifa A., Moulay S., Naceur A.W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique // Desalination. 2005. V. 181. No. 1–3. P. 27–33. doi: 10.1016/j.desal.2005.01.011
7. Brodskiy V.A., Kolesnikov A.V., Malkova Yu.O., Kisilenko P.N., Perfil'eva A.V. Technological solutions and experience of industrial processing of liquid acid-alkaline waste // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 4. P. 34–42 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-034-042
8. Khalturina T.I., Bobrik A.G., Churbakova O.V. Reagent purification of chromium-containing wastewater // Bulletin of Irkutsk State Technical University. 2014. No. 6 (89). P. 128–134 (in Russian).
9. Prasad P., Das C., Golder A. Reduction of Cr(VI) to Cr(III) and removal of total chromium from wastewater using scrap iron in the form of zerovalent iron (ZVI): Batch and column studies // Can. J. Chem. Eng. 2011. V. 89. No. 6. P. 1575–1582. doi: 10.1002/cjce.20590
10. Gheju M., Balcu I. Removal of chromium from Cr(VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations // J. Hazardous Mater. 2011. V. 196. P. 131–138. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.09.002
11. Tzoupanos N.D., Zouboulis A.I. Coagulation-flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents // Proceedings of the 6th ASME/WSEAS International Conference on heat transfer, thermal engineering and environment (HTE'08). Rhodes. Greece. 2008. P. 309–317.
12. Bratby J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. London, Seattle: IWA Publishing, 2006. 583 p. doi: 10.2166/9781780402321
13. Poling L. General chemistry / Eds. D.A. Frank-Kamenetsky, R. Hayward. Moskva: Mir, 1964. 583 p. (in Russian).
14. Perfil'eva A.V., Il'in V.I., Kolesnikov V.A. Intensification of the electroflotation process of extraction of the dispersed phase of chromium(III) from aqueous solutions // Advances in chemistry and chemical technology. 2014. V. 28. No. 5 (154). P. 92–94 (in Russian).
15. Perfil'eva A.V., Brodskii V.A., Il'in V.I., Kolesnikov V.A. Effect of the composition of the medium and electroflotation processing parameters on extraction efficiency of chromium(III) dispersed phase from aqueous solutions // Russ J Appl Chem. 2016. No. 89. P. 388–393. doi: 10.1134/S1070427216030071