

ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина"

На правах рукописи



ФАЗЛУТДИНОВ КОНСТАНТИН КАМИЛЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УТИЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ
Cr(VI) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАЛЬНОЙ СТРУЖКИ: КИНЕТИКА
ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА И
МОРФОЛОГИЯ ОСАДКОВ**

Специальность 02.00.04 - Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
профессор Марков В.Ф.

ЕКАТЕРИНБУРГ - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1. Проблема хромсодержащих сточных вод	11
1.2. Реагентный метод очистки растворов от Cr(VI)	13
1.3. Физико-химические методы очистки растворов от Cr(VI)	16
1.3.1. Электрохимические методы	16
1.3.2. Мембранные методы	22
1.3.3. Сорбционные методы	24
1.3.4. Метод жидкостной экстракции	25
1.3.5. Биологические методы	26
1.3.6. Повторное использование хромсодержащих стоков в другом технологическом процессе	26
1.4. Фазобразование в системе при реагентной, электро- и гальванокоагуляционной очистке хромсодержащих сточных вод	27
1.4.1. Хроматы железа	28
1.4.2. Хромиты железа	28
1.4.3. Гидроксид железа (II).	29
1.4.4. Магнетит	29
1.4.5. Гетит	30
1.4.6. Акагенеит	30
1.4.7. Лепидокрокит	31
1.4.8. Фероксигит	31
1.4.9. Гидроксид железа (III)	32
1.4.10 Швертманнит	33
1.4.11. Ярозиты	33
1.4.12. Механизмы структурных преобразований в гидроксидах и гидросульфатах железа	35
1.5. Сорбционные свойства свежесоздаваемых гидроксидных форм железа	36
1.5.1. Общие сведения о сорбционных свойствах гидроксидов железа	37
1.5.2. Сорбция Cr(III) на гидроксидах железа	39
1.5.3. Сорбция Cr(VI) гидроксидами железа	40

1.5.4. Сорбция сульфат-ионов на гидроксидах железа	41
1.6. Применение железо-хромсодержащих осадков	41
1.7 Выводы по обзору литературы и выбор направления исследований	44
Глава 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1. Реактивы и материалы	46
2.2. Методика приготовления реакционной смеси	47
2.3. Методика проведения кинетических исследований	48
2.4. Рентгеновские исследования осадков	50
2.5. Изучение микроструктуры осадков	51
2.6. Изучение элементного состава осадков	51
2.7. Термографические исследования (ТГА и ДТА)	51
Глава 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ Cr(VI) В СИСТЕМЕ "CrO₃ - H₂SO₄ - СТАЛЬНАЯ СТРУЖКА"	52
3.1 Установочные эксперименты	52
3.2 Влияние условий проведения процесса на ход кинетических кривых в системе "CrO ₃ - H ₂ SO ₄ - стальная стружка"	53
3.3 Влияние примесей электролитов на ход кинетических кривых в системе "CrO ₃ - H ₂ SO ₄ - стальная стружка"	73
3.4 Определение эффективных констант скорости реакции восстановления Cr(VI) и энергии активации процесса в системе "CrO ₃ - H ₂ SO ₄ - стальная стружка"	75
3.5 Выводы по главе	81
Глава 4 - ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ "CrO₃ - H₂SO₄ - СТАЛЬНАЯ СТРУЖКА"	84
4.1 Общая характеристика и состав осадка	84
4.2 Определение фазового состава осадков в системе "CrO ₃ - H ₂ SO ₄ - стальная стружка"	88
4.3 Морфология осадков в системе "CrO ₃ - H ₂ SO ₄ - стальная стружка"	95
4.4 Термографические исследования осадков, полученных в системах CrO ₃ - H ₂ SO ₄ - стальная стружка	102
4.5 Механизм фазообразования в системе "CrO ₃ - H ₂ SO ₄ - стальная стружка"	106

и природа концентрационных колебаний хрома (VI) в растворе	
4.6 Выводы по главе	115
Глава 5. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХРОМА(VI) ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СТАЛЬНОЙ СТРУЖКОЙ	118
5.1 Степень извлечения хрома (VI) в зависимости от условий проведения процесса в системе “CrO ₃ - H ₂ SO ₄ - стальная стружка”	118
5.2 Принципиальная технологическая схема процесса утилизации хромсодержащих сточных вод	124
5.3 Выводы по главе	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	134
Приложение 1	151
Приложение 2	153
Приложение 3	154

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Очистка водных растворов от шестивалентного хрома является одной из важнейших экологических и экономических задач современной промышленности ввиду распространенности хромового ангидрида, хроматов и бихроматов в различных технологических процессах и крайне высокой их токсичности и канцерогенности. Наибольшее применение соединения хрома (VI) получили в гальваническом производстве: в отработанных растворах и промывных водах после хромирования, пассивации цинка (хроматирования), травления диэлектриков и т.д.

Технологии утилизации хромовых стоков (по способу деактивации шестивалентного хрома и переводу его в относительно безопасное соединение) условно делятся на химические и физико-химические. Двухстадийный химический (реагентный) метод утилизации хромсодержащих стоков является самым распространенным в гальванотехнике. Он может быть использован практически для любых концентрационных условий.

Первая стадия реагентного метода заключается в восстановлении токсичного шестивалентного хрома до менее опасного трехвалентного, а вторая - в переводе трехвалентного хрома в нерастворимое состояние (например, в гидроксид) совместно с другими тяжелыми металлами на станции реагентной очистки. После осаждения твердая часть отстаивается и направляется на фильтр-прессы, а жидкая часть поступает, как правило, на доочистку. В результате осаждения гидроксидов металлов образуется обводненный аморфный осадок (гальваношлам) сложного состава, который невозможно ни разделить на отдельные ценные компоненты, ни утилизировать сколь-нибудь выгодным экономическим и экологически безопасным способом. В связи с этим в большинстве случаев просто ведут его захоронение.

Физико-химические методы в основном используются для доочистки низкоконцентрированных растворов Cr(VI). Эти методы требуют относительно больших затрат на оборудование и расходные материалы, большого количества производственных площадей и квалифицированного персонала, подачи на очистку стоков строго определенного состава в узком диапазоне концентраций и pH, причем выход за границы допустимых параметров приводит к сбою работы систем,

а иногда и полному выходу их из строя. Зачастую физико-химические методы в результате дают такой же обводненный аморфный шлам, что и реагентный метод. Указанные проблемы ограничивают применение аппаратных методов в качестве основных при утилизации общих гальванических хромсодержащих стоков.

Наиболее эффективным и экономичным будет одностадийный локальный химический метод, который можно использовать на действующих предприятиях, применяя оборудование реагентной очистки практически без изменения его конструктива. Одним из наиболее перспективных реагентов-восстановителей шестивалентного хрома с точки зрения соотношения цена/эффективность следует считать стальную (железную) стружку. Это обусловлено тем, что гальванические производства обычно входят в состав машиностроительных предприятий, на которых имеются цеха металлообработки (токарное, фрезерное производство и т.д.), образуется огромное количество стальной стружки или обрезки металла. Стальную стружку зачастую отдают на вторичную переработку практически бесплатно. Восстановление шестивалентного хрома стальной стружкой - известный реагентный метод, однако до настоящего времени не были изучены основные физико-химические закономерности утилизации Cr(VI) с ее использованием, в частности, кинетика процесса восстановления шестивалентного хрома, процессы фазообразования, состав, структура и морфология осадков. Предварительные эксперименты продемонстрировали возможность разработки с использованием стальной стружки не традиционного двух-, а одностадийного метода утилизации Cr(VI) с получением малообводненных осадков.

Целью диссертационной работы являлось выявление физико-химических закономерностей процесса утилизации Cr(VI) в сернокислых растворах стальной стружкой для создания одностадийного метода обезвреживания хромсодержащих растворов с получением компактных малообводненных осадков, изучение их состава, структуры и морфологии.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Выбрать наиболее эффективный регламент утилизации растворов Cr(VI) и принципы организации технологического процесса.

2. Изучить влияние содержания и соотношения компонентов реакционной смеси на процесс восстановления Cr(VI) и характер образующихся осадков.
3. Провести комплексные кинетические исследования восстановления Cr(VI) стальной стружкой в сернокислых растворах.
4. Определить фазовый и элементный состав, структуру, морфологию образующихся осадков в зависимости от условий проведения процесса.
5. Установить влияние условий проведения процесса на степень извлечения хрома из водных растворов.
6. Предложить механизм процесса утилизации Cr(VI) стальной стружкой.
7. Предложить и апробировать принципиальную технологическую схему процесса утилизации хромсодержащих растворов стальной стружкой.

Научной новизной обладают следующие результаты диссертационной работы:

1. Определены соотношения компонентов реакционной смеси “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка”, обеспечивающие восстановление Cr(VI) с образованием малообводненных осадков.

2. Впервые в реакционной системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка” в процессе восстановления Cr(VI) выявлены периодические концентрационные колебания содержания Cr(VI) и Cr(III) в растворе.

3. Установлены кинетические зависимости содержания Cr(VI) в растворе от условий проведения процесса в диапазоне концентраций хромового ангидрида 0.25-400 г/л, концентрированной серной кислоты 1-100 мл/л, стальной стружки 50-1200 г/л; определены частные кинетические порядки процесса восстановления Cr(VI), эффективные константы скорости реакции, величина эффективной энергии активации; показано влияние на кинетику процесса анионных и катионных примесей в системе.

4. Установлены элементный и фазовый состав, морфология и структурная эволюция железо-хромсодержащих осадков в зависимости от условий их образования в системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка”.

5. Определены оптимальные условия и построена диаграмма образования компактных малообводненных железо-хромсодержащих осадков, исходя из

соотношения компонентов в системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка”.

6. Предложен механизм возникновения периодических концентрационных колебаний хрома и процесса фазообразования в реакционной системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка”.

7. Показано влияние условий проведения процесса восстановления Cr(VI) стальной стружкой на степень извлечения хрома из водных растворов. Предложена одностадийная технологическая схема обезвреживания хромсодержащих растворов с получением компактных малообводненных осадков.

Теоретическая и практическая ценность работы. С использованием представлений об образовании слоистых двойных гидроксидов железа фойгеритной природы предложен механизм возникновения периодических концентрационных колебаний хрома (VI) и (III) в растворе при взаимодействии стальной стружки с хромовым ангидридом в сернокислых растворах.

Предложена и апробирована принципиальная технологическая схема, а также условия проведения одностадийного процесса утилизации хромсодержащих стоков с применением доступного реагента-осадителя (стальной стружки), позволяющая в одну технологическую стадию снизить остаточное содержание хрома в водном растворе более, чем в 25000 раз с образованием компактного малообводненного железо-хромсодержащего осадка, представляющего интерес для феррохромового производства.

Методологическая основа диссертационной работы основана на общепринятых способах изучения кинетики химических процессов и структуры твердых неорганических веществ. В качестве источников информации использовались периодические издания, научные публикации и монографии. При проведении исследования и изложения материала применялись общенаучные теоретические и эмпирические методы, а также специальные методы научного познания, среди которых: объемное титрование, оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, рентгеновский анализ, электронная микроскопия, энергодисперсионный элементный анализ, термогравиметрия.

Положения диссертации, выносимые на защиту

1. Условия образования компактных малообводненных железо-хромсодержащих осадков при восстановлении Cr(VI) в сернокислых растворах стальной стружкой.

2. Результаты комплексных кинетических исследований восстановления шестивалентного хрома в реакционной системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка” с учетом выявленных периодических концентрационных колебаний Cr(VI) и Cr(III). Величины эффективных констант скорости процесса, частных кинетических порядков по хрому и энергии активации процесса восстановления Cr(VI) стальной стружкой при исходных концентрациях хромового ангидрида в растворе 1 и 20 г/л.

4. Результаты изучения влияния на колебательный процесс восстановления Cr(VI) стальной стружкой примесей солей хлоридов, фторидов, ацетатов, сульфатов, фосфатов металлов.

5. Результаты исследования кристаллической структуры, химического и фазового состава, морфологии железо-хромсодержащих осадков, образующихся при восстановлении Cr(VI) в реакционной системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка”.

6. Результаты извлечения хрома из водных растворов в зависимости от условий проведения процесса восстановления Cr(VI).

7. Принципиальная технологическая схема утилизации хромсодержащих стоков из ванн хромирования и пассивации металлов, внедренная на ООО "НПП Электрохимия" и ОАО "Златоустовский часовой завод".

Степень достоверности. Результаты выполненных исследований были получены с использованием сертифицированного оборудования для проведения экспериментальных работ с обеспечением воспроизводимости получаемых данных в различных условиях.

Личный вклад. Личный вклад автора состоял в формировании темы исследования, постановке цели и задач, анализе литературы, планировании и проведении экспериментов, обработке и систематизации полученного экспериментального материала. Обсуждение и подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад

диссертанта был определяющим. Общая постановка цели и задач диссертационного исследования проведена совместно с научным руководителем.

Апробация результатов работы. Материалы диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на Всероссийской студенческой научно-практической конференции и выставке работ студентов, аспирантов и молодых ученых “Энерго и ресурсосбережение, энергообеспечение, нетрадиционные и возобновляемые источники энергии”, г.Екатеринбург, 2011; Международном конгрессе фундаментальных основ переработки и утилизации техногенных отходов “Техноген-2012”, г. Екатеринбург 2012; XXVIII Международной научно-практической конференции “Естественные и математические науки в современном мире” г. Новосибирск, 2015; Международной научно-практической конференции “Наука и образование в современном обществе. Часть I” г. Смоленск, 2015; Международной научно-практической конференции “Новый вектор развития научной деятельности. Вызовы и решения” г. Санкт-Петербург, 2016; III Международной научно-практической конференции “Современные проблемы математических и естественных наук в мире”, г. Казань, 2016; IV Международной научно-практической конференции “Теория и практика современных электрохимических производств”, г. Санкт-Петербург, 2016.

Результаты настоящего исследования были внедрены на гальваническом производстве ООО “НПП Электрохимия” и ОАО “Златоустовский часовой завод” при утилизации стоков хромирования, хроматирования и пассивации металлов. Предложенный метод утилизации хромовых стоков отмечен дипломом и золотой медалью на форуме ЭнергоПромЭкспо (Екатеринбург, 2011).

Публикации. По результатам исследования опубликовано 16 печатных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАКом, 2 статьи в научных сборниках, 6 тезисов докладов Всероссийских и Международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав с выводами, заключения, библиографического списка, включающего 174 наименований цитируемой литературы и 3 приложений. Работа изложена на 154 страницах текста, содержит 47 рисунков и 14 таблиц.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Проблема хромсодержащих сточных вод

Соединения шестивалентного хрома широко используются современной промышленностью. В органическом синтезе они применяются как окислители, в производстве антикоррозионных красок как пигменты, в кожевенном производстве - в качестве дубителей, в металлургии они применяются для изготовления феррохрома. Но самое широкое распространение соединения шестивалентного хрома нашли в гальванотехнике. Обилие крупных производств, использующих шестивалентный хром, неизбежно приводит к огромному количеству ежедневно образующихся жидких хромсодержащих отходов.

В организме человека по тканям распределено около 6 мг хрома. Точная его биологическая роль до конца не установлена [1].

С точки зрения физиологии соединения шестивалентного хрома, попадая в организм человека в макроколичествах проявляют общетоксичные, канцерогенные, мутагенные и терратогенные свойства. Хром обладает способностью накапливаться в организме [1].

Большая токсичность соединений Cr(VI) по сравнению с Cr(III) обусловлена рядом особенностей. Cr(VI) легче сорбируется организмом, чем Cr(III). Благодаря своей анионной природе Cr(VI) легко проникает в клетки через анионпроницаемую мембрану, в то время как соединения Cr(III) минимально проходят сквозь кишечный барьер и с трудом проникают в клетки. При физиологических значениях pH соединения Cr(VI) имеют более высокую растворимость, чем Cr(III). После попадания в клетки Cr(VI) быстро восстанавливается до трехвалентной формы и уже в этом состоянии реагирует с ДНК, белками и иными клеточными компонентами [1].

В воздухе ПДК по хromу, в пересчете на CrO₃, составляет от 0,01 до 5 мг/м³, в зависимости от хромсодержащего вещества [2].

ПДК в питьевой воде по СанПиН 2.1.4.1074– 01 [3] для Cr(VI) составляет 0,05 мг/л, для Cr (III) – 0,5 мг/л. Лимитирующий показатель вредности для Cr(VI) и Cr(III) - санитарно-токсикологический, класс опасности – 3. Следует отметить, что нормы ПДК по хromу в сточных водах, сбрасываемых в общегородскую

канализацию, в разных регионах России могут сильно отличаться и регулируются локальными нормативными актами.

На станциях подготовки водопроводной воды в окислительных условиях и особенно при обработке воды окисляющими агентами типа хлора и озона, сравнительно малотоксичный трехвалентный хром окисляется до более токсичного шестивалентного. На этом факте основаны разрешаемые концентрации обоих валентных состояний этого элемента в питьевой воде [2].

Наибольшую экологическую опасность соединения хрома несут в виде отходов гальванических производств. Сточные воды гальванических линий, содержащие Cr(VI) могут образовываться в результате полного выхода хромсодержащих электролитов из строя, замены непроточных ванн улавливания после операций, в которых применяется хром, и как результат работы проточных промывных ваннах. Список гальванических процессов, в которых применяются соединения хрома (VI), очень широк [4]: хромирование в универсальном и саморегулирующемся электролите; хроматирование цинковых и кадмиевых покрытий; анодное оксидирование алюминия и его сплавов в хромовой кислоте; эматалирование алюминия и его сплавов; электрохимическое полирование стали, меди и ее сплавов; пассивирование углеродистых, низко, среднелегированных и коррозионно-стойких сталей, меди и ее сплавов; снятие травильного шлама; химическое удаление меди со стали; электрохимическое удаление меди с титана и его сплавов; электрохимическое удаление никеля со стали; химическое удаление кадмиевого, медь-цинкового, анодно-оксидного, оксидно-фосфатного покрытий; пассивирование цинковых сплавов; химическое оксидно-фосфатное покрытие алюминия и его сплавов; химическое оксидирование магниевых сплавов и т.д.

Несмотря на общую в гальванике тенденцию к замене шестивалентного хрома на трехвалентный, до сих пор большинство указанных процессов продолжают работать на соединениях Cr(VI), что делает проблему обезвреживания хромсодержащих отходов крайне актуальной, однако до сих пор полностью не решенной. Каждый из существующих методов очистки имеет свои достоинства и недостатки.

Для реализации поставленной цели работы проведем анализ существующих методов утилизации хромсодержащих стоков с целью нахождения наиболее приемлемого с точки зрения цена/эффективность метода.

По вопросам очистки гальванических стоков от хрома известно достаточно большое количество литературы, например [4-10], а наиболее полно на сегодняшний день этот вопрос освещен С.С. Виноградовым [4].

Методы очистки гальванических стоков от шестивалентного хрома можно условно разделить по природе используемого процесса на химические и физико-химические; по стадийности на одно-, двух-, трехстадийные; по форме конечного продукта (жидкий концентрат или твердая фаза) и т.д. Наиболее удачной на наш взгляд является классификация по основному механизму обезвреживания хрома [4], в рамках которой можно выделить следующие методы:

- реагентный;
- электрохимический;
- мембранный;
- сорбционный;
- экстракционный;
- биологический;

Проанализируем эти методы подробнее, выделив их достоинства и недостатки.

1.2. Реагентный метод очистки растворов от Cr(VI)

Реагентный метод утилизации хромсодержащих сточных вод заключается в переводе хрома (VI) в трехвалентное состояние в отдельной технологической емкости и осаждении его в виде нерастворимого продукта совместно с другими тяжелыми металлами в сборнике общих стоков. Реагентный метод считается по сути двухстадийным, однако после получения нерастворимых продуктов пульпа проходит еще несколько этапов обработки: отстаивается и фильтруется через фильтр-пресс с получением гальваношлама.

Метод, в целом, сравнительно прост в реализации и не требует специального оборудования. Он позволяет работать в большом диапазоне параметров стоков (качественный и количественный состав, pH и т.д.), что в условиях реального

производства весьма удобно, особенно при отсутствии разделения потоков сточных вод от различных процессов, за исключением содержащих Cr(VI) и цианиды. Поэтому на большинстве крупных машиностроительных заводов России используют именно реагентные установки очистки сточных вод.

Однако имеющиеся недостатки реагентного метода существенно снижают его эффективность. Так образующиеся осадки отличаются не только сложным составом, но и аморфной гелевой структурой и сильной обводненностью [4]. В таком виде их фильтрация и сушка представляют существенную техническую и экономическую проблему для предприятия.

Далее, остаточные концентрации хрома при переводе его в гидроксидную форму Cr(OH)₃ по расчету должны составлять 0,1-0,05 мг/л при pH 8,5-9,0. Однако присутствие большого количества сульфатов препятствует осаждению гидроксидных осадков из-за образования растворимых комплексных сульфатов. Гидроксид хрома также может образовывать растворимые хромиты [4] даже при локальной небольшой передозировке реагентов-осадителей по реакции:



Поэтому достижение ПДК по хрому при реагентном методе утилизации хромсодержащих стоков в реакторе большого объема затруднено и после первичной очистки обычно требуется тонкая доочистка физико-химическими методами.

И, наконец, гальваношламы, получаемые после реагентной очистки крайне неликвидны ввиду сложного состава (железо, хром, цинк, никель, кадмий, медь, олово, свинец, алюминий, висмут, сурьма и т.д.). Экономически выгодное разделение их на сегодняшний день невозможно, поэтому единственным способом утилизации таких шламов является захоронение на спецполигоне с полным выводом цветных металлов из оборота. Захоронение же шламов на свалках твердых бытовых отходов приводит к уносу ионов тяжелых металлов с талыми и дождевыми водами в экосистемы.

Представленные недостатки метода подтверждают ряд ведущих специалистов России в области гальванического производства. Так, на примере некоторых предприятий Челябинской области д.х.н. Кудрявцевым В.Н., д.т.н. Колесниковым В.А. и д.т.н. Виноградовым С.С. утверждается, что при отсутствии

общегородского специального полигона для захоронения гальванических отходов применение реагентного метода для очистки общего стока гальванического цеха нецелесообразно (письмо №В.К. -8.3/2283 от 26.10.04).

По различным вариантам исполнения реагентного метода существует большое количество авторских свидетельств и патентов [11-25]. Для восстановления шестивалентного хрома в стоках предлагается использовать различные реагенты, в ряде случаев весьма экзотические: сульфат двухвалентного железа (отдельно или в смеси с сульфатом аммония или гидрокарбонатом натрия), сульфит, бисульфит, тиосульфит, сульфид натрия, сернистый газ, гидразин, гидроксамин, металлический алюминий в растворе метаалюминатов, железоалюминиевую смесь, металлическое (в т.ч. механически активированное) железо, отработанный раствор травления стали, пиритный огарок, вермикулит, крахмал, глину, перекись водорода в кислой среде, клетчатку древесины, сухие листья растений, клубни картофеля, помет травоядных животных, обработанный серной кислотой до обугливания и т.д.

Наиболее распространенными сегодня реагентами-восстановителями хрома являются сульфит и бисульфит натрия. Однако реакция с этими восстановителями идет с достаточной скоростью только в кислой среде при $pH = 2,0-2,5$. Достижение pH производится введением в раствор 10-15% серной или иной минеральной кислоты [4]. Другим распространенным восстановителем хрома является сульфат железа (II). Преимущество этого восстановителя заключается в том, что реакция идет с высокой скоростью не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной среде [4].

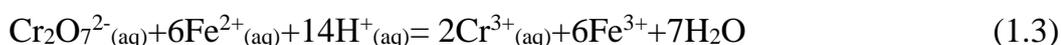
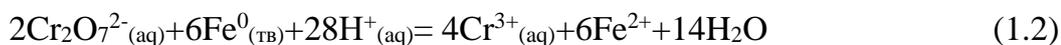
Осаждение хрома обычно производится карбонатами, гидроксидами, фосфатами и т.д. Для осаждения также могут применяться отработанные растворы, в которых содержатся эти компоненты (например, отработанный раствор обезжиривания или травления алюминия и т.п.). При этом образуется большое количество обводненного шлама. Следует отметить, что при использовании солей железа как восстановителей количество шлама в 4 раза выше, чем при использовании солей сернистой кислоты [4].

Модификацией реагентного метода является процесс ферритизации. В случае ферритизации производится целенаправленное образование гидроксида

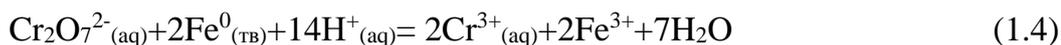
железа из железного купороса с последующим захватом этим гидроксидом ионов тяжелых металлов, в том числе хрома, в узком диапазоне концентраций реагирующих компонентов и pH [4]. Данный метод, по сути, является сорбционным. Механизм сорбции ионов хрома на гидроксидах железа будет рассмотрен ниже.

Проблема выбора восстановителя шестивалентного хрома весьма актуальна. В последние годы наблюдается большой интерес к использованию металлического железа (в виде стальной стружки) в этом качестве.

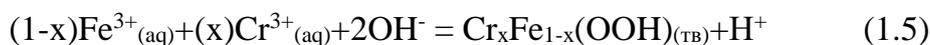
Процесс восстановления хрома металлическим железом проходит в соответствии с уравнениями [26]:



Данные уравнения можно объединить в одно:



Далее хром осаждается путем совместного осаждения гидроксидов хрома и железа реагентами-осадителями:



где x варьируется от 0 до 1.

Полученные осадки могут иметь самую различную структуру, характерную для гидроксосоединений железа.

Отличительной особенностью применения железной стружки во всех известных способах является тот факт, что восстанавливаться могут только ионы шестивалентного хрома в низкой концентрации. Информация по обезвреживанию растворов с граммовыми концентрациями шестивалентного хрома фактически отсутствует.

1.3. Физико-химические методы очистки растворов от Cr(VI)

1.3.1. Электрохимические методы

Электрохимические методы нейтрализации или регенерации хромсодержащих стоков подразделяются на [4, 27-48]: электролиз без диафрагмы и диафрагменный электролиз с одной или несколькими мембранами; электрокоагуляцию и гальванокоагуляцию; электрофлокуляцию; электрофлотацию.

Суть электрохимических методов, в которых хром принимает участие в реакциях на электродах, заключается в первую очередь в деактивации шестивалентного хрома путем восстановления его на катоде до трехвалентного состояния. Для того, чтобы на аноде не происходило обратной реакции окисления могут применяться мембраны и диафрагмы.

В [4] описан погружной электрохимический модуль (ПЭМ), предложенный Кругликовым С.С. ПЭМ состоит из полипропиленового или тефлонового корпуса, инертного электрода (например, из сплава свинца с сурьмой) и анионпроницаемой мембраны. После восстановления хромат-иона образуется катион трехвалентного хрома, который далее не может покинуть приэлектродного пространства через анионпроницаемую мембрану, в результате чего нивелируется обратная реакция окисления хрома и концентрация хроматов в растворе будет непрерывно уменьшаться.

В работе [30] предложен бездиафрагменный электролизер с нерастворимым анодом при соотношении площадей катода и анода 20-50:1 при катодной плотности тока 0,2-5,0 А/м². В работе [31] описано применение двух коаксиальных бездиафрагменных электролизеров. В работе [32] предложен бездиафрагменный электролиз в присутствии 2-20 г/л ионов трехвалентного железа и плотности тока 1 А/дм².

Достоинством электролитического метода восстановления хрома (в частности, с применением диафрагм) является скорость и полнота восстановления. Однако процесс требует точного соблюдения параметров поступающих на очистку стоков, чего в реальных производственных условиях добиться очень сложно. Кроме этого, в состав стоков могут входить посторонние ионы, мешающие процессу восстановления. Осадков во время электролиза не образуется. Несмотря на выделенные достоинства, электрохимическое восстановление нечасто применяется на реальных гальванических производствах ввиду сложности оборудования и общей дороговизны процесса [4].

Отдельным направлением электрохимических методов очистки стоков от ионов шестивалентного хрома является электродиализ, в рамках которого происходит разделение стока на концентрат и оборотную воду путем применения катион- и анионпроницаемых мембран, причем движущей силой для перемещения

ионов является электрический ток (в отличие, например, от обратноосмотических мембранных установок).

Электродиализ при 10-50 мА/см² с мембраной из смеси алифатических первичных аминов фракции С7-С12, изоамилового спирта и толуола в определенном отношении предложен в [33].

В работе [34] предлагается выделение соединения хрома в пенопродукт в катодной камере при плотности тока 25-100 А/м², извлечение – в анодной камере при плотности тока 30-200 А/м² до достижения рН = 1,2-4,5.

В работе [35] применяется электродиализ с анионселективной мембраной, состоящей из 3-15% раствора триоктиламина в алифатическом спирте в реакции С5-С7 и катионселективной мембраной, состоящей из раствора ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и дибензо-18-краун-6 в валериановой кислоте в определенном соотношении при плотности тока 0,5-5,0 мА/см².

Достоинствами метода электродиализа является то, что в результате очистки образуется концентрат и обратная вода, пригодная для возврата в производственный цикл (до 60% от общего объема стоков); метод не дает гальваношламов, требующих захоронения и, следовательно, возникает возможность утилизации ценных компонентов.

Однако у метода электродиализа есть и существенные *недостатки*: сложность в использовании; потребность в предварительной очистке стоков от масел, ПАВ, растворителей, органики, солей жесткости; значительный расход электроэнергии; дороговизна и дефицитность мембран; чувствительность мембран к параметра очищаемой воды, особенно к присутствующим масложировым загрязнениям; низкая селективность; узкий (миллиграммовый) диапазон концентраций шестивалентного хрома в очищаемой воде.

Необходимость утилизации вышедших из строя мембран создает дополнительную экологическую проблему

В [36-39] предложено электролитическое регенерирование хрома в диафрагменном электролизере. Как и применение ПЭМ с катионпроницаемой мембраной, данный метод хорошо подходит для восстановления работоспособности хромсодержащих электролитов, вышедших из строя по причине накопления трехвалентного хрома. После регенерации трехвалентный

хром переводится в хроматы и растворы электролитов снова становятся работоспособными. Метод в некоторых случаях также позволяет очистить хромосодержащий раствор от других катионных примесей.

К электрохимическим относятся методы электро- и гальванокоагуляции [40-47]. В основном они применяются для очистки именно хромосодержащих стоков. В обоих методах происходит растворение металлического железа с образованием его двухвалентных ионов, которые потом восстанавливают шестивалентный хром до трехвалентного с последующим образованием гидроксида хрома. Различия заключаются лишь в способе растворения железа - электрокоагуляция подразумевает растворение его за счет наложения разности потенциалов от внешнего источника тока (железо загружается в виде пластин), а гальванокоагуляция - растворение за счет внутренней разности потенциалов гальванопары, когда железо контактирует с медью или коксом (загрузка аппарата идет смесью железной и медной стружки или железной стружки и кокса).

В конечном счете, в качестве продукта утилизации образуется обводненная аморфная смесь гидроксидов хрома и железа.

Процесс электрокоагуляции производится в основном с растворимыми железными анодами, а электролитом служит сточная вода [45-47]. В результате растворения стальных анодов образуются ионы железа (II).

Процесс электрокоагуляции основан на множестве физико-химических процессов, протекающих в жидкости под воздействием электрического тока и имеющих различную природу: электростатическую (поляризация), электрохимическую, электролитическую, гидродинамическую, концентрационную.

Механизм электрокоагуляции до сих пор недостаточно изучен. В настоящее время существует две основных концепции, одна из которых основана на специфической сорбции многозарядных ионов частицей с последующим изменением заряда ее поверхности, что приводит к коагуляции, а другая на образовании малорастворимых соединений ионов металла с компонентами раствора, которые взаимодействуют с коллоидными частицами, имеющими противоположный заряд поверхности.

Результаты исследований процесса электрокоагуляции приведены в работах [40-42] (электрокоагуляция с железными анодами), модификации процесса

приведены, например, в работе [43] (электрокоагуляция раствора после обработки сульфитно-спиртовой бардой) и [44] (электрокоагуляция в присутствии активированной кремниевой кислоты).

Метод гальванокоагуляции основан на тех же принципах, что и метод электрокоагуляции с той лишь разницей, что изменяется способ введения в сточную воду двухвалентного железа и в отсутствие электростатической коагуляции. В методе гальванокоагуляции ионы железа вводятся в раствор в результате анодного растворения металлического железа в гальванопаре железо-медь (соотношение компонентов 2,5:1) или железо-кокс (4:1) [4].

Существует ряд принципиальных отличий между электрокоагуляцией и гальванокоагуляцией [45-47].

Первое отличие электрокоагуляции от гальванокоагуляции - возможность регулировать силу тока и, следовательно, количество растворенного железа. В результате появляется возможность более эффективно обезвреживать стоки с различной концентрацией хрома, в отличие от неконтролируемой гальванокоагуляции.

Второе отличие - при электрокоагуляции всё двухвалентное железо идет на реакцию с трехвалентным хромом, в гальванокоагуляции же часть двухвалентного железа участвует в реакции с кислородом воздуха. Следовательно, электрокоагуляция позволяет более рационально использовать железо и дает меньше шлама.

Кроме того гальванокоагуляция является весьма чувствительной к примесным пассивирующим анионам, присутствие которых мешает нормальному растворению железа. Отсюда процесс электрокоагуляции более стабилен и управляем. Для неё разработано множество математических моделей ведения процесса. К тому же обслуживать электрокоагуляторы проще, чем гальванокоагуляторы.

Можно выделить следующие *достоинства электрокоагуляционного метода*:

- очистка от Cr(VI) до требований ПДК;
- высокая производительность;
- простота эксплуатации оборудования;

- малые площади, занимаемые оборудованием;
- малый расход реагентов.

Для гальванокоагуляционного метода в качестве реагента-восстановителя можно использовать отходы железа; метод обладает малой энергоемкостью; имеет низкие эксплуатационные затраты и относительно высокую скорость процесса.

В то же время *недостатки электро- и гальванокоагуляционного методов* настолько сильны, что ставят под сомнение саму целесообразность применения данного метода [45-47]. Основные из них следующие:

- не достигается ПДК по хрому при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения;
- значительный расход электроэнергии;
- значительный расход металлических растворимых анодов, склонных к пассивации;
- невозможность возврата воды в оборотный цикл из-за повышенного содержания;
- невозможность извлечения из шлама тяжелых металлов из-за повышенного содержания железа;
- потребность в значительных производственных площадях для шламоотвалов;
- необходимость предварительного разбавления стоков до 150-200 мг/л по содержанию Cr(VI).

Недостатки гальванокоагуляционного метода практически те же. Добавим к ним высокую трудоемкость при смене загрузки; большое количество осадков и сложность их обезвоживания.

Закончим обзор электрохимических методов утилизации хромовых стоков довольно редко встречающейся технологией электрофлокуляции.

В работе [48] предложен способ, в котором ведется электролиз с катодом из частичек железа и анодом из частичек железа с алюминием. В процессе электролиза образуется флокулянт, на котором сорбируются соединения хрома. Данных о применении этой технологии в промышленном производстве не найдено.

В целом следует заметить, что все электрохимические методы достаточно дороги в эксплуатации, требуют дорогостоящего оборудования,

квалифицированного обслуживающего персонала и высокой культуры производства. Узкий диапазон концентраций загрязненных стоков не позволяет использовать данные методы в качестве универсальных для очистки хромсодержащих сточных вод, отводя им роль лишь для доочистки стоков.

1.3.2. Мембранные методы

Мембранные методы хорошо подходят для работы с низкоконцентрированными стоками, однако стоки высокой концентрации очень быстро выводят мембраны из строя, причем качество очистки в этом случае оказывается невысоким. В реальных условиях, также как и при электрохимических методах очистки, поддерживать точно заданные параметры стоков сложно. Мембранные методы хорошо оправдывают себя для регенерации компонентов электролитов из некоторых видов промывных вод после технологических операций. Однако, эти методы достаточно дороги в эксплуатации.

Мембранные технологии используют два типа мембран – полупроницаемые мембраны, радиус пор которых меньше, чем радиус загрязняющих ионов или молекул, и ионообменные, проницаемые для ионов определенного знака [4].

Обратный осмос основан на способности молекулы воды проникать через полупроницаемые мембраны. Осмос - самопроизвольный переход воды в раствор (например, в сточные воды), отделенный от него полупроницаемой мембраной, при этом со стороны воды возникает осмотическое давление. Уровень раствора повышается до тех пор, пока осмотическое давление не выровняется. При приложении к раствору давления, превышающего осмотическое, возникает обратный ток воды через полупроницаемую мембрану. При этом с противоположной стороны мембраны можно получить очищенную воду. В установках, работающих по данному принципу используется два типа мембран: обратноосмотические и ультрафильтрационные.

В обратноосмотических установках применяются полупроницаемые мембраны толщиной 0,1-0,2 мкм с порами 0,001 мкм под давлением 6-10 МПа. В ультрафильтрационных установках применяются полупроницаемые мембраны с порами 0,005-0,2 мкм под давлением 0,1-0,5 МПа, а размер отделяемых частиц в них на порядок больше (0,001-0,002 мкм). Обратноосмотические и

ультрафильтрационные установки обычно состоят из нескольких модулей, в которых происходит постепенная очистка от более крупных загрязнений до более мелких [4].

Достоинства обратноосмотических методов:

- возможность очистки стоков до норм ПДК;
- возврат до 60% очищенной воды в оборотный цикл;
- возможность утилизации тяжелых металлов;
- возможность очистки растворов в присутствии лигандов, образующих прочные комплексные соединения.

К недостаткам метода следует отнести необходимость предварительной очистки сточных от масел, ПАВ, растворителей, органики; дефицитность и дороговизну мембран; сложность эксплуатации, высокие требования к герметичности установок; отсутствие селективности в очистке; чувствительность мембран к изменению параметров очищаемых стоков; применимость метода только для низкоконцентрированных стоков; высокие капитальные затраты.

В отличие от полупроницаемых мембран, ионообменная мембрана представляет собой специальную смолу (ионит), иммобилизованную в полимерную матрицу. В составе молекулы ионита содержится подвижный катион или анион, способный в определенных условиях вступать в реакцию обмена с ионами аналогичного знака заряда, находящимися в водном растворе. Ионный обмен происходит в эквивалентных отношениях и в большинстве случаев является обратимым.

Процесс переноса вещества может быть представлен в виде нескольких последовательных стадий [4]:

- перенос ионов А из глубины потока жидкости к внешней поверхности пограничной жидкой пленки, окружающей зерно ионита;
- диффузия ионов через пограничный слой;
- переход ионов через границу раздела фаз в зерно смолы;
- диффузия ионов А внутри зерна смолы к ионообменным функциональным группам;
- собственно химическая реакция двойного обмена ионов А и В;
- диффузия ионов В внутри зерна ионита к границе раздела фаз;

- переход ионов В через границу раздела фаз на внутреннюю поверхность пленки жидкости;

- диффузия ионов В через пленку;

- диффузия ионов В вглубь потока жидкости.

Таким образом, применение данного типа мембран имеет сходство с использованием ионообменных колонок, напрямую работающих на ионообменной смоле. Достоинства и недостатки ионного обмена будут рассмотрены ниже.

1.3.3. Сорбционные методы

Сорбционные методы разделяются на ионный обмен и адсорбцию [4].

Недостаток сорбционных методов в том, что они могут применяться только как методы тонкой доочистки, причем отработанный загрязненный хромом сорбент все равно будет требовать утилизации.

Ионообменный метод очистки сточных вод от хрома заключается в пропускании загрязненной воды через колонку с ионитом, представляющим собой нерастворимый в воде полимер с подвижным ионом, способным в определенных условиях вступать в реакцию обмена с ионами тяжелых металлов аналогичного заряда. Реакция протекает обратимо под действием разности химических потенциалов [4].

В процессе могут применяться как слабоосновные [49-53], так и сильноосновные [52] аниониты с последующей десорбцией хрома раствором щелочи. Например, хромат-ионы эффективно поглощаются анионитами АВ-17, АН-18П, АН-25, катионы трехвалентного хрома - Н-катионитами.

Достоинства ионообменного метода очистки:

- возможность очистки стоков до требований ПДК;

- возврат до 95% очищенной воды в оборотный цикл;

- возможность утилизации тяжелых металлов;

- возможность очистки растворов в присутствии сильных лигандов.

К основным *недостаткам метода* следует отнести:

- необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органики;

- значительный расход реагентов для регенерации ионитов;

- громоздкость оборудования, высокая стоимость смол;
- образование вторичных отходов-элюатов, требующих дополнительной переработки.

Адсорбционные методы нейтрализации хромовых стоков заключаются в поглощении хрома из сточных вод поверхностью твердых тел за счет физической адсорбции [54-73]. Эти методы можно классифицировать на основе используемых сорбентов, среди которых можно выделить синтетические, природные и сорбенты, являющиеся отходами других производств.

Для адсорбционного удаления ионов хрома из сточных вод обычно используют модифицированные в атмосфере водорода активированные угли [54,55]. В работе [55] предложен метод адсорбции хрома гранулированным активированным углем при $pH = 1,5-2,5$ с последующей десорбцией серной кислотой и электрохимическим осаждением на катоде (заключенный процесс). В [56] предложена сорбция оксидом алюминия. В [57] предложено удаление тяжелых металлов хлорином и пеплом от сжигания мусора. В [58] в качестве сорбента применяется ореховая шелуха, в [59] – костяная пыль, в [60] – натуральный адсорбент САСММ2, в [61] – марловые почвы (известковая глина), в [62] – "Clinoptilolite", в [63] – кокосовые волокна (отход производства матрасов), в [64,65] – макрофаг *Lemna Minor*, в [66,67] – летучий пепел, в [68] – отходы гипсового производства.

Как видно из приведенного списка сорбентов, спектр и природа их крайне широки, однако адсорбционный метод применим только к низкоконцентрированным стокам, поэтому в основном его используют в качестве способа доочистки. Его достоинства: очистка до норм ПДК; отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод; возможность рекуперации сорбированных веществ и возврата очищенной воды после корректировки pH.

Недостатки метода фактически те же, что и при использовании ионообменных смол.

1.3.4.Метод жидкостной экстракции

По данному методу, применимо к экстракции ионов хрома из сточных вод, опубликовано не так много исследований. Так, в работе [74] предложена

экстракция шестивалентного хрома из растворов смесью содержащей триалкилбензиламмонийхлорид и разбавителем тетрахлорэтиленом при pH 4-6 с триалкиламином для устранения эмульгирования.

Методы жидкостной экстракции при извлечении хрома из растворов сложны, дороги и очень редко применяются на производстве. Кроме этого, органические жидкости, применяемые при экстракции, могут быть токсичны и легковоспламеняемы, что негативно сказывается на безопасности метода.

1.3.5. Биологические методы

Биологические методы нейтрализации хромсодержащих стоков основаны на поглощении хрома различными растениями и микроорганизмами (например, растением эйхорния, бактериями *Pseudomonas fluorescens*).

В работе [75] предложен способ восстановления шестивалентного хрома активным илом, содержащим *Bacterium dechromaticans* Romanenko с образованием гидроксида.

В работе [76] в качестве бактериального субстрата предложен осадок хозяйственно-бытовых вод, а в [77] – перлитоглиносульфонат в виде пористых гранул 1-2,5 мм с объемным весом 0,3-0,9 кг/дм³, в [78] – промышленные сточные воды с нефтепродуктами.

Использование бактерий *Pseudomonas fluorescens* для нейтрализации хромовых отходов предложено в [79].

Статья [80] содержит сведения по экстракции шестивалентного хрома из растворов водным гиацинтом (эйхорнией).

Биологические методы нейтрализации хромовых стоков сложны, дороги и требуют точного соблюдения параметров направляемых на очистку стоков. После очистки внутри биомассы накапливается хром, который далее опять требуется утилизировать, уже в форме биоматериала.

1.3.6. Повторное использование хромсодержащих стоков в другом технологическом процессе

Очевидно, что наиболее рационально как с экологической, так и с экономической точки зрения не обезвреживать отходы, а находить им применение

внутри одного производства. Применительно к гальванотехнике и хромовым стокам эту схему можно реализовать при использовании отработанного хромосодержащего отхода с одного гальванического процесса в качестве рабочего раствора в другом гальваническом процессе (как правило, с некоторой дополнительной обработкой) [4]. Например, отработанный электролит хромирования можно применять для приготовления растворов хроматирования цинковых покрытий или электрохимического снятия медных покрытий со стали.

Метод прямого повторного использования загрязненных хромом сточных вод весьма привлекателен, однако далеко не все стоки могут найти повторное применение, и это является существенным ограничением метода. В связи с этим задумываться об утилизации хромосодержащего раствора следует только после определения невозможности его применения в другом технологическом процессе.

Завершая обзор существующих методов утилизации хромосодержащих стоков можно констатировать, что для достижения цели данного диссертационного исследования (создать экономичный одностадийный способ утилизации хромовых стоков гальванического производства), предпочтительно использовать:

- реагентный метод очистки;
- в качестве реагента-восстановителя особую перспективу имеет использование такого доступного реагента, как стальная стружка;
- необходимо сделать процесс реагентной очистки с использованием стальной стружки одностадийным - т.е. процесс восстановления и осаждения хрома должен проходить в одном и том же реакторе без использования дополнительных химических реагентов (карбонатов, гидроксидов и т.п.). В процессе осаждения должен образовываться компактный по структуре, малообводненный хромосодержащий осадок. Однако решение этой задачи требует проведения серьезной исследовательской работы.

1.4. Фазобразование в системе при реагентной, электро- и гальванокоагуляционной очистке хромосодержащих сточных вод

Одной из наиболее серьезных проблем при утилизации хромосодержащих сточных вод с использованием широко распространенных железосодержащих реагентов-восстановителей, а также при применении электро- и

гальванокоагуляционных методов очистки является образование объемных обводненных осадков (гальваношламов). Большие объемы и недостаток знаний об их составе создает проблему их дальнейшего использования или переработки. Чаще всего такой продукт переработки хромсодержащих стоков содержит преимущественно фазы на основе соединений железа, поэтому представляется интересным более подробно изучить литературные сведения, касающиеся состава, структуры и свойств этих фаз.

1.4.1. Хроматы железа

В литературе описывается два кристаллогидрата хромата железа (III) - $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [81]. В хроматах железо находится в трехвалентном состоянии, а хром – в шестивалентном. Соединения теряют воду при 493К через 12ч, а при 583К теряют и часть кислорода.

1.4.2. Хромиты железа

Существует хромит железа (хромистый железняк $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ или тетраоксид железа-дихрома $(\text{Cr}_2\text{Fe})\text{O}_4$) [81-86].

По данным [82-84] хромит железа - коричнево-черный, тугоплавкий, термически устойчивый двойной оксид с кубическим типом решетки, содержащий ионы Cr^{3+} и Fe^{2+} . Хромит железа не реагирует с водой, разлагается концентрированными сильными кислотами и щелочами, а также восстанавливается углеродом, окисляется кислородом при высокой температуре. Плотность 4.97, температура плавления $t_{\text{пл}} = 2200$ °С.

По данным источника [81] хромит железа - изотропные антиферромагнитные непрозрачные черные кристаллы с температурой плавления 2430 К и показателем преломления $n = 2.12$.

По данным [85] хромит железа имеет стандартную энтальпию образования ΔH (298 К, кДж/моль): -1454 (т), стандартную энергию Гиббса образования ΔG (298 К, кДж/моль): -1353 (т), стандартную энтропию образования S (298 К, Дж/моль·К): 146 (т).

1.4.3. Гидроксид железа (II)

Ранее говорилось, что при очистке водных стоков, загрязненных цветными металлами, широко применяются гидролитические реагентные методы, в результате которых образуются соединения железа, в которых присутствуют заместители в виде других цветных металлов, в частности - хрома. Также возможна в различной степени адсорбция других металлов на оксигидратах и гидроксосульфатах железа,

Оксидно-гидроксидные соединения железа и их сорбционные свойства подробно описаны в [86]. Так, в условиях образования осадков при реагентном методе очистки могут образовываться простые гидроксиды или оксиды, оксигидроксиды, гидроксосульфаты и слоистые двойные гидроксиды. Рассмотрим их подробнее.

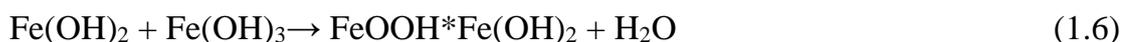
Гидроксид железа (II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) - кристаллизуется в гексагональной сингонии и имеет структуру типа CdI_2 , с параметрами элементарной ячейки $a = 3,258$, $c = 4,605$ [87,88]. В зависимости от окислительных условий из гидроксида железа (II) могут образовываться различные другие формы гидроксидов и оксигидроксидов железа, а в интервале $\text{pH} = 5-11,5$ появляются условия для образования магнетита.

1.4.4. Магнетит

Магнетит (Fe_3O_4 или FeFe_2O_4) является промежуточным продуктом, образующимся в ходе окисления соединений $\text{Fe}(\text{II})$. Магнетит обладает выраженной способностью к поглощению катионов тяжелых металлов при обработке сточных вод гальванического производства. Магнетит относится к группе шпинели, имеет кубическую сингонию (пространственная группа - $\text{O}_h^7 - \text{Fd}3\text{m}$). Постоянная кристаллической решетки $a = 8,39-8,32$. Треть катионов занимает тетраэдрические пустоты в кубической плотнейшей упаковке анионов O^{2-} , а одинаковые количества катионов железа (II) и (III) занимают места в октаэдрических пустотах. Магнетит способен к изоморфным замещениям. Согласно данным [89] хром может присутствовать в магнетите до 1,4 ат. %.

Магнетит образуется при щелочном гидролизе раствора солей железа (II) и (III), медленным окислением суспензии гидроксида железа (II) [87], нагреванием маггемита (оксимагнетита) в вакууме при 250°C [90] и другими способами.

Магнетитная форма железа образуется при ферритизации по жидкофазному механизму при $pH \geq 7$ и комнатной температуре.:



В оксигидратах железа (III) ион Fe^{3+} окружен шестью группами OH^- или атомами кислорода и образует октаэдр. Октаэдры соединены между собой ребрами и образуют базу оксигидроксидов железа (III). Существуют α , β , γ и δ модификации оксигидроксидов железа $FeO(OH)$.

1.4.5. Гетит

Гетит (α - $FeOOH$) кристаллизуется в орторомбической сингонии, пространственная группа симметрии $D_{26}^{16} - R\bar{b}nm$, параметры элементарной ячейки $a = 4,587$, $b = 9,937$, $c = 3,015$ [90,91]. Цепной мотив структуры гетита создается удвоенными цепочками из октаэдров $Fe(O,OH)_6$, вытянутых по оси c . Гетит можно синтезировать окислением раствора соли железа [91,92], окислением суспензии гидроксида железа [87,93-95], перекристаллизацией в растворе оксигидроксидов γ - и δ - $FeO(OH)$ [95-97]. Гетит обычно получают в сильнощелочном растворе. Выпадающий при введении щелочи в раствор соли железа (III) осадок (в виде бурого геля) со временем окристаллизовывается. Увеличение температуры и pH инициирует скорость кристаллизации геля: при комнатной температуре старение наступает через 2 суток, при $50^\circ C$ - через 30 часов. Осаждение при повышенной температуре и $pH < 10$ ведет к образованию при старении наряду с α -модификацией оксигидрата железа также безводного α - Fe_2O_3 . При нагревании на воздухе в интервале температур $260-300^\circ C$ гетит теряет воду и превращается в гематит [88,90].

1.4.6. Акагенеит

Акагенеит (β - $FeOOH$) кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа $C_{4h}^5 - I4/m$, параметры решетки $a = 10,48$ и $b = 3,02$. Атомы кислорода и гидроксильных групп создают плотную объемно-центрированную упаковку, в пустотах которой находятся ионы железа (III) [98]. Ионы хлора оказывают стабилизирующее влияние на структуру β - $FeO(OH)$ [99]. Акагенеит

образуется при кипячении растворов солей железа (III), содержащих хлориды и фториды [88,99], при коррозии стали в морской воде [87], щелочном гидролизе раствора хлорида железа (II) в условиях комнатной температуры [87]. При длительном кипячении в воде или прокаливании на воздухе в интервале температур 265-270°C акагенеит полностью переходит в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1.4.7. Лепидокрокит

Лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$) имеет орторомбическую сингонию, также, как и гетит [87-90, 100] с параметрами элементарной ячейки $a=3,88$, $b=12,54$, $c = 3,07$. Кристаллы лепидокрокита имеют пластинчатую форму с выраженной блочной структурой [100]. Октаэдры $(\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6)$ объединены с образованием гофрированных слоев. Атомы водорода в этой структуре не локализованы, однако на основании известного окружения атомов кислорода можно установить O- и OH- группы. На наружной поверхности каждого слоя имеются OH-группы, которые участвуют в образовании водородных связей. Теоретический состав лепидокрокита соответствует гетиту, однако по сравнению с ним лепидокрокит содержит большее количество адсорбированной воды. Лепидокрокит можно получить при быстром окислении кислородом воздуха растворов солей железа (II) или суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [95,101,102]. Часто одновременно с фазой лепидокрокита образуются примесные фазы - мелкокристаллический гетит [95] или рентгеноаморфный гидроксид железа (III). В растворах при гидротермальных условиях лепидокрокит неустойчив и преобразуется в термодинамически стабильные соединения железа (III): гетит и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При термообработке на воздухе лепидокрокит при 130-200°C превращается в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при более высоких температурах - в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [90,97,104].

1.4.8. Фероксигит

Фероксигит ($\delta\text{-FeOOH}$) характеризуется гексагональной сингонией с параметрами элементарной ячейки $a=2,941$, $c=4,49$. В основе структуры гексагональная плотнейшая упаковка $\text{O}(\text{OH})$, а ионы Fe^{3+} заселяют определенные пустоты. Фероксигит образуется при быстром окислении раствора солей железа (II) в диапазоне pH от 6 до 8, а также при окислении кислородом воздуха суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при $\text{pH}>10$ [87, 88, 94, 95, 103, 104]. $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$ является неустойчивым

соединением и при относительно низких температурах переходит в более стабильные соединения железа (III). В ходе термообработки в растворе при 60°C его можно превратить в α -FeO(OH), а при 80°C - в α -Fe₂O₃ [103]. Термообработка на воздухе при температурах 110-180° С позволяет перевести δ -FeO(OH) в α -Fe₂O₃ [88].

1.4.9. Гидроксид железа (III)

Гидроксид железа (III) (Fe(OH)₃) образуется при взаимодействии растворов солей железа (III) с растворами щелочей или карбонатов щелочных металлов. На процесс образования гидроксида железа (III), его состав, строение, морфологию и последующие свойства оказывает влияние ряд факторов. К их числу относятся: pH осаждения, отношение OH⁻/Fe³⁺ в растворе, природа аниона исходной соли, характер щелочи, разбавление, температура [105-108].

Состав свежесожденного гидроксида железа (III) является предметом дискуссий. По одной точке зрения гидроксид железа (III) это соединение переменного состава, по другой - стехиометрического. По данным же [107] эти точки зрения не являются несовместимыми. Продукты осаждения в виде соединений FeO(OH) различных модификаций образуются либо в условиях длительного дефицита гидроксидных групп (медленное добавление основания, термический гидролиз и разбавление раствора), либо в условиях большого постоянного избытка OH⁻. Быстрое смешение эквивалентных количеств соли железа (III) и основания образует Fe(OH)₃.

По другим представлениям аморфный осадок - это полимерные цепочки, образовавшиеся при гидролизе катионов Fe³⁺. Для железа (без учета воды) можно привести уравнение димеризации:



Аналогично могут образовываться тримеры и т.д. В целом полимеризация происходит за счет образования оловых связей - оляции. Она приводит к образованию полимерных веществ, если продукт каждой последующей стадии содержит аква- или гидроксогруппы [107].

Кроме механизма оляции реализуется механизм оксоляции - образования "кислородного мостика" за счет отщепления молекулы воды от двух или

нескольких концевых групп OH^- . Фактически этот механизм соответствует образованию модификаций оксигидрата железа (III).

1.4.10 Швертманнит

Швертманнит - гидроксосульфат трехвалентного железа, по которому имеется достаточно мало данных. Известно, что при $\text{pH} = 1,1-1,4$ и комнатной температуре осаждаются аморфные основные соли (в основном сульфаты). Образуются смешанные гидроксоацидокомплексы $[(\text{H}_2\text{O}_{6-m-n}\text{Fe}(\text{OH})_m\text{A}_n)]^z$, где $z=3-m-n$. Это в конечном счете приводит к осаждению аниона с образованием более или менее прочного химического соединения.

Аморфный осадок оксосульфата $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется с ростом pH , так как усиливается оляция, приводящая к полимеризации частиц [109].

По данным [110] швертманнит представляет собой соединение $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, по данным [111] - $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$.

Согласно [111] швертманнит образуется по реакции:



1.4.11. Ярозиты

Ярозиты - соединения железа типа $\text{AFe}^{3+}_3[\text{TO}_4]_2[\text{OH}, \text{H}_2\text{O}]_6$, где А - Na^+ , K^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , Ag^+ , $1/2\text{Pb}^{2+}$, Т - S^{6+} , P^{5+} , As^{5+} [111].

Если в роли А выступает ион гидроксония, то все соединение будет носить название гидрониумярозит - $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, если натрия - натроярозит и т.д.

По данным [111] ярозит может быть получен по реакции:



Структура ярозита представлена на рисунке 1.1 [111].

Элементы ячейки в ярозите принадлежат к пространственной группе $\text{R}\bar{3}\text{m}$. Структура состоит из тетраэдра SO_4 и вариативно искаженного октаэдра железа.

Синтетический ярозит является нестехиометрическим соединением с дробным коэффициентом по железу.

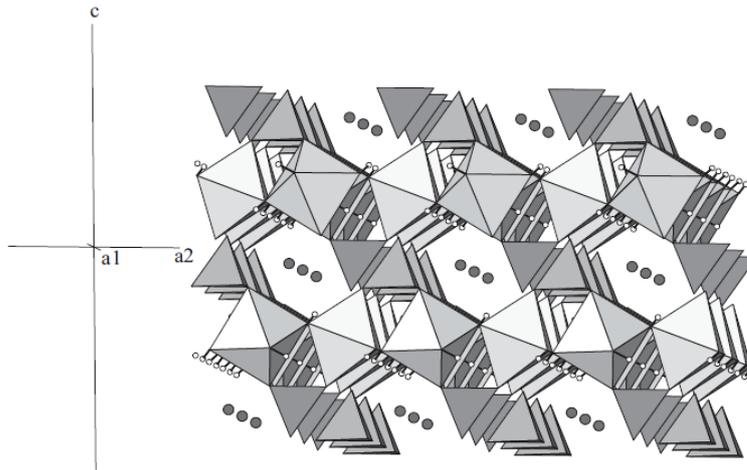


Рисунок 1.1 - Полиэдральная структурная модель главной ярозитной группы на примере натроярозита. Октаэдры железа - слабосерые, тетраэдры сульфатов - темно серые.

По данным [109] ярозитные формы солей железа (III) - $RFe_3(OH)_6(SO_4)_2$, где R - NH_4^+ , Na^+ , K^+ , H_3O^+ , образуется при старении аморфного основного сульфата железа или повышении pH. Повышенная температура значительно интенсифицирует этот процесс. Оптимальный диапазон pH образования ярозита из сульфата железа (III) находится в пределах 1,5-2,4.

Диаграмма состояния ярозита приведена на рисунке 1.2 [111].

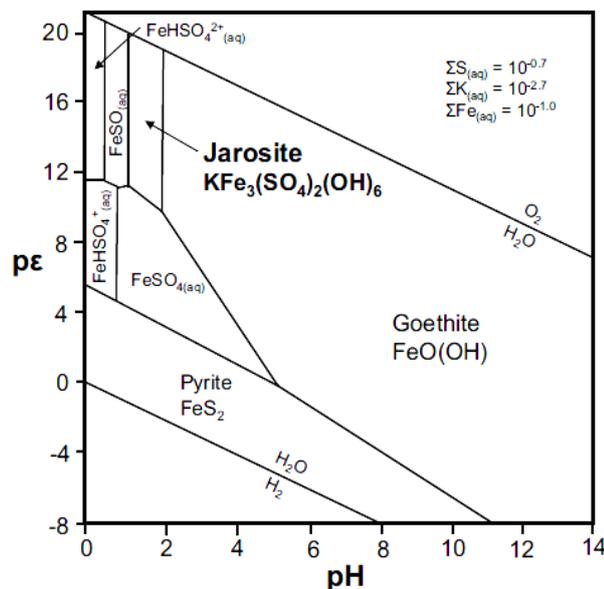


Рисунок 1.2 - Фазовая диаграмма гидроксидных и гидроксосульфатных форм железа. Связь между Eh и pE выражается уравнением $Eh + 0,059pE$.

Согласно источнику [112] в кристаллической решетке гидрониумярозита возможно изоморфное замещение железа (III) на хром (III), учитывая близость их ионных радиусов ($Fe^{3+} = 0,067$ нм, $Cr^{3+} = 0,064$ нм).

В гидрометаллургии применяется ярозит-процесс для очистки рабочих растворов от ионов железа путем осаждения в виде ярозита [113], во время которого подлежащий очистке раствор нейтрализуется до величины рН немного ниже рН осаждения ярозита (0,8-1,0) и при необходимости фильтруется. В полученном растворе кислородом воздуха окисляют железо (II) до железа (III) в присутствии соединений калия, натрия или аммония. Необходимая для образования ярозита величина рН (~1,5) поддерживается добавлением нейтрализатора, например, щелочи или цинкового огарка, до полного осаждения железа. Осадки ярозита получают хорошо фильтрующимися. Ярозит способен захватывать при осаждении цветные металлы, однако его сорбционная способность меньше, чем, например, у гетита.

1.4.12. Механизмы структурных преобразований в гидроксидах и гидросульфатах железа

По данным [114-116] образование гидроксидов и оксигидроксидов железа идет в четыре стадии. На первой стадии происходит гидролиз ионов железа с образованием димеров и мономеров. На второй - быстрая обратимая полимеризация. Третья стадия включает в себя рост образовавшихся полимеров как поверхностных зародышей в полиядерном варианте. Четвертая стадия - агрегация частиц.

В работе [116] обращено внимание на формирование определенной структуры осадка при осаждении в зависимости от рН, температуры и ионного состава реагентов (NaOH, KOH, NH_4OH). В ней установлено, что при рН 0,4-2,1 и температурах менее 50°C осаждается аморфный основной сульфат железа, который переходит в ярозит. Чем выше температура (50-90°C) и рН (1,9-2,8), тем больше скорость образования ярозита.

По данным [114] при осаждении $Fe(III)$ нейтрализацией кислых растворов солей рассматриваются два процесса:





Продукты этих реакций подвергаются полимеризации и, в конечном счете, оксоляции и кристаллизации. Процессы протекают одновременно, образуя сложные частицы с преобладанием в них тех или иных групп. Свойства осадка в итоге будут зависеть от степени старения.

Процесс 1.12 опережает процесс 1.11, т.к. реакция 1.11 связана с диффузионными процессами, т.е. с факторами пересыщения [117].

По данным [114] при осаждении коллоидов Fe^{3+} из раствора наблюдается снижение рН, что связано с неполным гидролизом ионов железа.

Можно обобщить, что при повышении рН образуется более кристаллическая фаза с меньшей удельной поверхностью и меньшей адсорбционной способностью. Одновременно повышение рН приводит к соосаждению катионов в виде гидроксидов, уменьшающих поверхность адсорбции ферритных соединений. Повышение температуры при осаждении гидроксидных и оксидных форм железа приводит к образованию основных солей, ускорению гидролиза, десорбции примесей с поверхности осадка, изменению строения двойного электрического слоя, ускоряет процесс старения и кристаллизации осадка [109].

1.5. Сорбционные свойства свежесожденных гидроксидных форм железа

Одним из основных механизмов извлечения хрома из водного раствора является его сорбция свежесожденными соединениями на основе образующихся гидроксидных форм железа. Согласно литературным данным ранее описанные оксигидроксиды и гидроксосульфаты железа могут сорбировать, в частности, хром (III), (VI), а также сульфат-, хлорид-анионы и другие ионы. Фактически явление сорбции хрома и ряда других ионов на гидроксидах железа самопроизвольно возникает при применении классического реагентного метода. Как уже говорилось ранее, на первой стадии реагентного метода $\text{Cr}(\text{VI})$ переводится в $\text{Cr}(\text{III})$, зачастую сульфатом железа (II), а на второй - осаждается щелочным реагентом - осадителем. Но одновременно с этим происходит и образование гидроксидов железа (в частности, гетита), которые сорбируют оставшиеся в растворе свободные ионы хрома. Образующийся гидроксид хрома также способен сорбировать хромат-

анионы [118]. Рассмотрим явление сорбции на соединениях железа более подробно.

1.5.1. Общие сведения о сорбционных свойствах гидроксидов железа

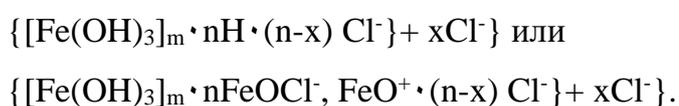
Сорбционная способность гидроксидов железа зависит от их структуры, которая в свою очередь находится в зависимости от ряда факторов: способа их получения, температуры, величины рН, при которой они были получены, ионного фона раствора и т.д.

В сточных водах гальванических производств могут содержаться кроме ионов хрома также ионы других тяжелых металлов. Однако, независимо от их природы, основным условием адсорбционного действия гидроксидов железа является уровень рН выше или равный 1,0, а также активная форма гидроксида [118].

Адсорбция истинно растворенных веществ на гидроксидах описывается изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха. В начальной стадии может иметь место хемосорбция, затем полислойная адсорбция [119].

При увеличении рН в гидроксидных формах железа преобладают комплексы $[\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}]$, где $n = 4-6$ [120]. При этом адсорбент - гидроксид железа (III) - принимает отрицательный заряд и адсорбирует, прежде всего, многозарядные катионы и ионы с большим радиусом. В очистке воды от ионов металлов первостепенное место занимает обменная сорбция. Происходит эквивалентный обмен ионов адсорбента на ионы того же знака адсорбата.

Наряду с этим, потенциалобразующие ионы золя гидроксида железа компенсируются противоионами. Часть ионов удерживается поверхностью на сравнительно близком расстоянии, порядка нескольких ангстрем, образуя плотный ионный слой. Остальные ионы образуют внешний диффузионный слой, "размытый" от поверхности раздела в глубину раствора. Для золя гидроксида железа потенциалопределяющими ионами могут быть катионы Fe^{3+} , FeO^+ , $\text{Fe}_2\text{O}_2^{2+}$. Если потенциалопределяющим является ион водорода [121], то структура мицеллы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ может быть представлена формулами:

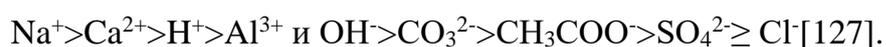


Водородный показатель среды сильно влияет на величину и знак электрокинетического потенциала мицеллы (дзета-потенциала). С увеличением адсорбируемости противоионов дзета-потенциал снижается интенсивнее. Ионы водорода, имея малые размеры, без труда проникают к поверхности твердой фазы, а ионы гидроксила адсорбируются легко, благодаря своему большому дипольному моменту. В растворах электролитов при изоэлектрическом состоянии, когда дзета-потенциал мицеллы гидроксида равен нулю, рН изоэлектрической точки смещается в щелочную среду в присутствии катионов, а в присутствии анионов – в кислую [121].

В то же время аморфные соединения, к каким относятся оксигидраты железа, могут быть заряжены и отрицательно и положительно. Снижение рН увеличивает положительный заряд зольей, заряженных положительно, и уменьшает отрицательный заряд зольей, заряженных отрицательно. Все это свидетельствует о двойственности свойств оксигидратов к адсорбции примесей, зависящих как от концентрации, так и от температуры, но в первую очередь от рН среды [122, 123, 124].

Механизм соосаждения с гидроксидом железа (III) объясняется различными процессами: адсорбцией, ионным обменом, координационным соосаждением и хемосорбцией, который зависит от условий осаждения геля и способа получения гидроксида, формы его дальнейшей обработки [125].

При этом подчеркивается рядом авторов [123, 124, 126], что свежесоосажденный гидроксид железа (III) обладает повышенной сорбционной способностью. Количество воды, связанной с поверхностью частиц адсорбента, зависит от природы адсорбированных ионов, способных удерживать воду, которые составляют ряды:



Степень гидратации адсорбента приводит к увеличению объема осадка при коагуляции. Агрегативная устойчивость твердых структур гелей гидроксида железа приводит к минимуму потенциальной энергии частиц и осадки образуются плотные. При гидратации происходит нейтрализация и перераспределение заряда ионов по окружающим их молекулам воды.

Обводненность оксигидратов железа зависит от их состава и структуры. В начальный момент образования гидроксида вода включается в структуру не только за счет химической, но и механической гидратации. Количество воды в ячейках на несколько порядков превышает содержание твердой фазы (объем воды относится к объему твердого вещества как 600 - 900 [128]). Состав солей воды и рН в пределах $6 \div 7$ для оксигидратов железа способствует образованию плотного осадка. Так, наименьший по объему осадок соответствует отношению $[\text{OH}^-] : [\text{Me}^{3+}]$ от 2,5 до 3, при этом из сернокислого раствора образуется соль $\text{FeOH}\text{SO}_4 \cdot 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ [129].

Сорбционная активность оксигидрата железа наибольшая в первые 30 - 60 сек. с момента образования и по отношению к катионам она различна в зависимости от формы, способа получения гидроксида железа, а также от величины, наличия электролита в среде и природы сорбируемого катиона [125, 130, 131, 132-135].

Свойства гидроксосоединений характеризуются константами ионизации акваионов и энергией образования нейтрального гидроксокомплекса. Сорбируемость зависит от прочности гидроксокомплексов ионов металлов сорбата, что свидетельствует о возможности их образования в начальной стадии сорбции, например за счет водородных связей.

1.5.2. Сорбция Cr(III) на гидроксидах железа

По данным [118] сорбция Cr(III) на гидроксиде железа имеет следующие параметры: константа ионизации $pK_{\Gamma} = 3.8$, энергия образования нейтрального гидроксокомплекса $\Delta G_{\Gamma} = 207.3$, величина сорбции Γ (мг-ат/г) = 2.26.

Сорбция малых количеств Cr (III) гидроксидом железа (III) рассматривалась в [136] в интервале рН = 2-6. В работе установлено, что соосаждение 1 мг Cr(III) с 1 гFe(OH)₃ наиболее полно происходит при рН = 5.5-6.0.

Сорбция Cr(III) заранее образованным гидроксидом происходит двумя путями. Во-первых, это путь физической адсорбции 2-3% Cr(III) с проникновением внутрь макрочастиц и их удержанием в растворе между ультрамикрочастицами. Второй путь - хемосорбция (внедрение хрома (III)) за счет химического взаимодействия хрома с образованием водородной связи с полимерной матрицей и объемом ультрамикрочастиц. При сорбции хрома (III) в условиях соосаждения он

входит в состав полимерных цепей гидроксида с образованием гетерополиядерного комплекса [137].

По данным [138] более полная сорбция катионов гидроксидами железа протекает при $\text{pH} \geq 7$. При этом катионы хрома сорбируются внутри геля (возможно с образованием координационных соединений) и их десорбция затруднительна.

1.5.3. Сорбция Cr(VI) гидроксидами железа

Учитывая амфотерные свойства гидроксида железа (III), так как он содержит две ионогенные группы с различной степенью диссоциации по кислотному и основному типу, возможна сорбция им также анионов.

В солевых растворах сорбция анионов резко уменьшается при разрушении полимерных форм и образовании простых координационно-насыщенных ионов [139]. Сорбируемость анионов, как и катионов, также зависит от pH раствора и природы аниона [140].

Соосаждение соединений Cr(VI) гидроксидами железа отражено в работах [130, 141]. В них показана зависимость величины сорбируемости хрома от pH и концентрации раствора. При этом авторы [130] указывают на координационную связь гидроксида с хромат-ионом, а удельная сорбируемость растет по линейному закону до концентрации адсорбата вплоть до 500 мг/л.

Механизм взаимодействия хромат- и бихромат-ионов с гидроксидом железа обозначен как сорбционный с образованием единой гидроксидной матрицы с последующей оксоляцией [136]. Подкисление фильтрата предполагает сорбируемость бихромат-ионов гидроксидом железа с замещением его гидроксидных групп, как и в случае смешанных гидроксидов Fe(III) и Cr(III), и характеризуется линейным характером изотерм сорбции хрома.

Величина удельной сорбируемости Γ зависит от pH и описывается эмпирической зависимостью в диапазоне его значений от 3 до 8 следующего вида: $\Gamma = 0,14 (\text{pH})^2 + 1,68 \text{ pH} - 3,92$. Обратим внимание, что по данным [124, 142-145] сорбционные свойства оксигидратов железа к анионам проявляются лучше в средах с $\text{pH} < 7$ (в отличие от сорбции Cr^{3+}).

1.5.4. Сорбция сульфат-ионов на гидроксидах железа

Возможность гидроксидов железа сорбировать сульфат-ионы в зависимости от pH отражена в [146, 147]. Авторы [145] подтвердили, что способность к поглощению сульфат-ионов гидроксидом железа проявляется в только кислой среде и в щелочных средах отсутствует.

Наибольшая сорбируемость сульфат-ионов наблюдается при pH 2,9 ÷ 3,4, увеличение концентрации в растворе SO_4^{2-} снижает степень его поглощения гидроксидом железа, как и увеличение pH раствора [146].

Хотя образование ярозитных форм гидроксосоединений железа протекает при более низких pH (1,95 ÷ 2,4) и при повышенных температурах до 100° [129], вероятность образования основных сульфатных комплексов при сорбции SO_4^{2-} гелем гидроксида железа (III) исключать нельзя, так как сульфат-ион гелем тоже удерживается достаточно прочно, даже при подщелачивании и отмывке водой [148].

Состав этих комплексов, возможно, отличается от FeOHSO_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [149] и $(\text{Me}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ [148], но генетическая связь с указанными соединениями очевидна, так как координационная связь иона Fe^{3+} с сульфат-ионом довольно высока [150].

1.6. Применение железо-хромсодержащих осадков

Конечным продуктом большинства методов обезвреживания хромсодержащих стоков являются твердые отходы. В общем случае процесс утилизации этих отходов представляет собой переработку с целью использования их полезных свойств. Оценка технической возможности, выбора направления утилизации в конкретных условиях производится на основе анализа химического состава, агрегатного состояния, гранулометрического состава и других характеристик осадка [151].

Шлам, образующийся в результате реагентной очистки, представляет собой смесь труднорастворимых гидроксидов, карбонатов, редко - сульфидов цветных металлов, соединения кальция и магния, а также железистые соединения. Состав такого шлама непостоянен и зависит от применяемых в гальваническом цехе растворов и используемых для очистки реагентов. В среднем это (% масс.): 0.1-10

для меди, цинка, хрома, железа, 0.1-1 для свинца и олова, 0,01-1 для кадмия и никеля. Учитывая, что гальваношлам после реагентной очистки относится к I-IV классу опасности, захоронение его на общих полигонах ТБО запрещено, а количества спецполигонов остро не хватает [4]. Возможной альтернативой захоронению шлама является извлечение из него ценных компонентов, однако промышленного внедрения такие технологии пока не получили ввиду слишком высокой стоимости основных процессов. Так, разработанные на сегодняшний день способы основываются на кислотном или аммиачном вскрытии шлама с последующим концентрированием и выделением металлов. При этом применяются технологии электролиза, жидкостной экстракции, ионного обмена [4]. Очевидно, что применение этих технологий само по себе порождает новые виды отходов, например, отработанную ионообменную смолу.

Состав шлама, образующегося в результате гальванокоагуляционной очистки (после фильтрации и сушки), колеблется в следующих пределах (% масс.): 30-60 железо, 0,25-2.2 медь, 0-0.115 цинк, 0.009-0.3 никель, 0.43-1.75 хром. Основная масса шлама имеет размер составляющих его кластеров 0.01-0.05 мкм. Рентгенофазовый анализ показал, что основу шлама составляют магнетит и лепидокрокит. В осадке также есть ферриты цветных металлов, имеющие структуру магнетита, пирротин $Fe_{1-x}S$, кремнезем SiO_2 , в небольших количествах оксид меди (I) Cu_2O и рентгеноаморфное вещество, образующееся за счет механического разрушения кокса в процессе гальванокоагуляции.

Современное состояние науки и техники показывает, что основными теоретическими направлениями утилизации гальванических осадков являются строительная индустрия, металлургия и переработка с целью извлечения ценных компонентов. На практике же оказывается, что даже в Москве и Московской области ежегодно образуется более 100 тыс. тонн гальваношламов и реально такую массу может потребить только промышленность строительных материалов [4]. Так, наибольший опыт промышленного освоения имеется в области утилизации гальваношламов в качестве сырья при производстве керамзита, черепицы, керамической плитки. Шламы при этом обжигаются и добавляются в глиномассу в количестве 3-5%. Добавление шламов улучшает механическую прочность плитки, морозоустойчивость (на 15-20%), водопоглощение снижается на 2%. Другим

направлением является применение гальваношлама в асфальтобетонных смесях (не более 1.6% масс). Однако, все эти способы экологически не безопасны, т.к. различные исследования показали возможность выщелачивания тяжелых металлов и из бетона, из асфальта и даже из керамики. Так, скорость выщелачивания хрома из керамики в дистиллированной воде при экспозиции 100 часов составляет в среднем $0.042 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{ч}$, из бетона - $0.0043 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{ч}$. В более агрессивной (чем дистиллированная вода) среде выщелачивание происходит интенсивнее. Самым эффективным способом иммобилизации гальваношламов сегодня является производство стеклоизделий и глазурей. При производстве фриттованных глазурей шламы с относительной влажностью не более 1% вводятся в состав шихты в количестве 20-50 масс.%. При изготовлении нефриттованных глазурей загрузка шлама составляет 2.8-16.4 масс.%. К сожалению, производство стеклоизделий и глазурей не может переработать весь образующийся объем гальваношламов [4].

В итоге, большая часть шламов так или иначе подвергается захоронению. В этом направлении лишь предлагается для еще большего снижения растворимости шлама перевод его в состояние смеси ферритов тяжелых металлов [4].

Применительно к хромовым или железо-хромовым малозагрязненным другими тяжелыми металлами шламам существуют нижеследующие способы утилизации. В работе [152] показано, что в металлургии хромсодержащие осадки могут использоваться при производстве сталей различных марок. Наиболее привлекательными направлениями утилизации хромсодержащих осадков в строительной индустрии является их использование для получения пигментов и красок, в производстве бетонных и растворных смесей, стекла, керамики и кирпичей [153]. Известна также технология извлечения хрома выщелачиванием [154]. Полученный при этом маточный раствор отделяется от твёрдого остатка фильтрованием, а хром из раствора извлекается путем применения процессов осаждения или экстракции. Часто при извлечении хрома из шламов проводят предварительный обжиг в присутствии кислорода и карбоната (гидроксида) щелочного металла. В результате обжига образуется водорастворимая соль щелочного металла с хромат-ионом и водонерастворимые соединения железа с примесями. Полученный продукт выщелачивают водой, а затем получают щелочной раствор с высоким содержанием растворённого CrO_4^{2-} и твёрдый осадок,

содержащий примеси. После отделения осадка от раствора шестивалентный хром в растворе восстанавливают, получая отработанный раствор выщелачивания и осадок, содержащий хром (III) [121]. Как видно, и здесь хромсодержащий отход утилизируется не полностью.

1.7 Выводы по обзору литературы и выбор направления исследований

В рамках обзора литературы по теме диссертации были рассмотрены следующие вопросы:

1. *Экологическая опасность хромсодержащих сточных вод.* Соединения шестивалентного хрома широко применяются в современной промышленности, особенно в гальваническом производстве, и несут серьезную экологическую опасность для человека ввиду их высокой токсичности и канцерогенности.

2. *Методы очистки сточных вод от шестивалентного хрома* (химические и физико-химические), их достоинства и недостатки. На сегодняшний день не существует универсального и эффективного метода очистки сточных вод от ионов хрома. Реагентные химические методы зачастую не позволяют вывести остаточную концентрацию хрома до нормы ПДК, а физико-химические методы практически всегда дороги, требуют большого количества дополнительных производственных площадей, квалифицированного персонала и точного поддержания параметров поступающих на очистку стоков. Также физико-химические методы очистки в большинстве случаев переносят экологические проблемы из одной сферы деятельности в другую. Например, адсорбционные методы решают проблему хрома в гальваническом производстве, но создают проблему утилизации отработанных хромсодержащих сорбентов. Физико-химические методы в основном пригодны для доочистки стоков и лишь немногие могут использоваться с граммовыми концентрациями хрома в сточной воде.

3. *Поиск оптимального метода обезвреживания хромсодержащих сточных вод по соотношению цена/эффективность.* Исходя из приведенного анализа, было установлено, что оптимальным является путь усовершенствования реагентного метода обезвреживания хромсодержащих стоков с использованием самого широко доступного восстановителя - стальной стружки. Данный метод применяется в промышленности, но не позволяет провести очистку стоков в одну стадию с

получением высокохромистого осадка (более 20% по хрому), который в дальнейшем можно было бы использовать как сырье в металлургии. Кроме того, существующий реагентный метод с использованием стальной стружки не позволяет работать с высококонцентрированными хромовыми стоками и, как правило, не позволяет обеспечить нормы ПДК по Cr(III) и Cr(VI) без применения отдельных технологических операций доочистки.

4. *Номенклатура и свойства соединений железа, способных образовываться в реагентном методе.* Рассмотрены возможные оксидные, оксигидратные, гидроксоульфатные формы железа, а также соединения железа и хрома (VI), образование которых возможно при использовании реагентного метода очистки железо-хромсодержащих сточных вод.

5. *Сорбционная способность оксигидратов и гидроксоульфатов железа.* Сорбционная способность свежесоздаваемых гидроксидных форм железа весьма высока и, безусловно, будет проявляться в любом методе очистки сточных вод, где имеет место контакт с ними соединений хрома. Рассмотрение вопросов сорбции хрома, таким образом, важно для понимания механизма очистки (доочистки) растворов и экологических перспектив метода ввиду того, что ни один реагентный метод (осаждение гидроксидов металла) в чистом виде не может снизить концентрацию хрома до норм ПДК. Снижение до этих норм обеспечивается уже за счет сорбции остаточного содержания хрома образующимися гидроксидами металлов.

6. *Применение хромсодержащих осадков.* Кратко рассмотрен вопрос возможного дальнейшего применения осадков, содержащих железо и хром.

По результатам проведенного литературного обзора и сделанного анализа путей решения заявленной проблемы была сформулирована цель диссертационной работы: выявление физико-химических закономерностей процесса утилизации Cr(VI) в сернокислых растворах стальной стружкой для создания одностадийного метода обезвреживания хромсодержащих растворов с получением компактных малообводненных осадков, изучение их состава, структуры и морфологии.

Глава 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При проведении исследований в данной диссертационной работе использовались методы объемного титрования, оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, рентгено-фазового анализа, электронной микроскопии, энергодисперсионного элементного анализа, а также термогравиметрии.

2.1. Реактивы и материалы.

Для приготовления растворов при составлении реакционных смесей и проведения исследований использовались реактивы, приведенные в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Используемые реактивы для приготовления реакционных смесей и выполнения анализов.

№	Наименование	Химическая формула	Квалификация	ГОСТ
01	Хромовый ангидрид	CrO_3	чда	3776-78
02	Серная кислота конц.	H_2SO_4	хч	4204-77
03	Гидроксид натрия	NaOH	хч	4328-77
04	Моющее средство Tide	-	-	ТУ 2381-066-00204300-97
05	Соляная кислота	HCl	хч	3118-77
06	Хлорид натрия	NaCl	хч	4233-77
07	Нитрат натрия	NaNO_3	хч	4168-79
08	Ацетат натрия	$\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	хч	199-78
09	Фторид натрия	NaF	хч	4463-76
10	Сульфат цинка	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	хч	4174-77
11	Сульфат меди	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	хч	4165-78
12	Сульфат никеля	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	хч	4465-74
13	Сульфат алюминия	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	хч	3758-75
14	Соль Мора	$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	хч	4208-72
15	Перманганат калия	KMnO_4	хч	20490-75
16	Персульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	хч	20478-75

В исследуемые растворы для восстановления шестивалентного хрома вводилась стандартизованная стальная стружка марки "Сталь 3" по ГОСТ 380-2005 в виде частиц с поперечными размерами 3-5 мм, имеющих удельную поверхность около $2,8 \text{ м}^2/\text{кг}$. Состав ее приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Состав стальной стружки марки "Сталь 3" по ГОСТ 380-2005.

Элемент		Содержание, масс. %
Углерод	C	0.14÷0.22
Кремний	Si	0.15÷0.3
Марганец	Mn	0.4÷0.65
Никель	Ni	до 0.3
Сера	S	0.05
Фосфор	P	до 0.04
Хром	Cr	до 0.3
Азот	N	до 0.008
Медь	Cu	до 0.3
Мышьяк	As	до 0.08
Железо	Fe	остальное

В экспериментах, касающихся влияния примесей в стальной стружке на ход процесса восстановления хрома применяли химически чистое гранулированное железо Appli Chem Panreac 211934.1209, имеющее удельную поверхность около 2,5 м²/кг;

2.2. Методика приготовления реакционной смеси.

В качестве модельных использовались реакционные смеси, содержащие в качестве основных компонентов хромый ангидрид CrO₃ квалификации “ч” и серную кислоту H₂SO₄ квалификация “хч”, в которые вводилась навеска измельченной стальной стружки (сталь 3) или гранулированное химически чистое железо.

Стружка перед использованием предварительно обезжиривалась в растворе, содержащем моющее средство “Tide” 20 г/л с добавлением 20 г/л гидроксида натрия. Далее стружка травилась до удаления окалины в 5,5М (200 г/л) растворе соляной кислоты с добавлением 2 мл/л ингибитора кислотной коррозии Экомет ИК-202 и активировалась в течение 30 секунд в 1М растворе соляной кислоты (непосредственно перед загрузкой в реактор). Между операциями стружка многократно промывалась в дистиллированной воде с температурой 297 К.

Реакторы представляли собой стаканы из термостойкого стекла объемом 250 мл. При выполнении кинетических исследований процесса использовался метод

избыточных концентраций [155, 156]. При этом исходные концентрации компонентов реакционной смеси варьировались в следующих пределах:

- CrO_3 от 0.25 - 400 г/л;
- $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ от 1 - 80 мл/л;
- стальная стружка от 50 до 1100 г/л (общая удельная поверхность 14-308 $\text{дм}^2/\text{л}$).

Масса стружки определялась на аналитических весах A&D с ценой деления 0,001 г

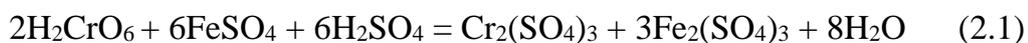
Начальная температура реакционных смесей составляла 297 К. Процесс проводили в термостатируемых условиях в водяной бане Termex с терморегулятором, погрешность установки температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

. При проведении экспериментов с нагревом температурный диапазон составлял 297 - 343 К.

Измерение pH проводилось на иономере И-160 МИ со стеклянным электродом. В качестве электрода сравнения использовался комбинированный хлорид-серебряный электрод. Погрешность измерений составляла $\pm 0,01$ единиц.

2.3. Методика проведения кинетических исследований.

При снятии кинетических кривых процесса восстановления Cr(VI) стружкой контролировали остаточное содержание Cr(VI) в реакционной смеси путем отбора проб через определенные промежутки времени и их анализа методом обратного перманганатометрического титрования [155, 156], основанным на восстановлении Cr(VI) до Cr^{3+} раствором соли Мора по реакции:



Избыток закисной соли железа титровали марганцовокислым калием:



Погрешность анализа определялась на модельных растворах известной концентрации и составила $\pm 5\%$.

В качестве реактивов в анализе применялся:

- 0,1н. раствор соли Мора (хч);
- 0,1н. раствор перманганата калия (хч);
- концентрированная серная кислота, разбавленная в соотношении 1:5 (хч).

Во время анализа в коническую стеклянную колбу емкостью 250 мл отбирали 0,5 мл хромосодержащего раствора, приливали 100 мл воды, 15 мл серной кислоты (разбавленной 1:5) и из бюретки добавляли отмеренное количество соли Мора (примерно 40-50 мл) до перехода желтой окраски раствора в зеленую, что свидетельствовало о полном восстановлении Cr^{6+} . Избыток соли Мора титровали 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления слабо-розовой окраски раствора. Содержание хромового ангидрида в электролите рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{(a * l - d) * T_{\text{KMnO}_4/\text{CrO}_3} * 1000}{b} \quad (2.3)$$

где:

H – содержание CrO_3 в электролите, г/л;

a – количество 0,1 н. раствора соли Мора, добавленное к пробе, мл;

l – соотношение между растворами перманганата калия и соли Мора;

d – количество 0,1 н. раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование избытка соли Мора, мл;

T – титр 0,1 н. раствора KMnO_4 по хромовому ангидриду, г/мл;

b – количество электролита, взятое для анализа, мл.

Для определения содержания трехвалентного хрома применяли объемное титрование с предварительным окислением общего хрома до Cr(VI) 10% раствором надсернистого аммония с последующим определением общего хрома [155,156]:



Содержание Cr^{3+} рассчитывали по разности между общим хромом и находящимся в шестивалентном состоянии.

При анализе на Cr^{3+} применялись следующие реактивы:

- 10% раствор аммония надсернистого (хч);
- 0,1н. раствор соли Мора(хч);
- 0,1н. раствор перманганата калия (хч);
- концентрированная серная кислота, разбавленная 1:5 (хч).

В ходе анализа в коническую колбу емкостью 250 мл отбирали 0,5 мл электролита, приливали 100 мл воды, 15 мл H_2SO_4 (разбавленной 1:5), 5 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, нагревали и кипятили 10-15 минут. Затем раствор охлаждали и из бюретки приливали раствор соли Мора в количестве, равном затраченному

при определении хромового ангидрида. Избыток соли Мора титровали 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления слабо-розовой окраски раствора.

Пробы реакционной смеси отбирали пипеткой с механическим фильтром с различными временными интервалами (разрешением съемки) между заборами проб.

Для отбора проб и титрования использовались механические пипетки *Plastomed F100* на 0,1 мл и *Sartorius Proline Plus 500* на 0,5 мл.

Для анализа элементного состава растворов на $\text{Cr}_{\text{общ}}$, $\text{Fe}_{\text{общ}}$, S использовали также метод спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с температурой 7000-8000 К, выполняемый на оптическом эмиссионном спектрометре *iCAP 6300 Duo* "ThermoScientific". Погрешность измерения при использовании данного метода составляла от 0,1 %.

Определение эффективных (кажущихся) констант скорости реакций и эффективных энергий активации проводили в термостатированных системах. Термин "эффективная" был использован ввиду сложности и многостадийности изучаемого процесса восстановления.

Степень извлечения хрома за 10, 150 минут и 72 часа определялась по формуле:

$$\left(\frac{M_{\text{хром исх.}} - M_{\text{хром конечн.}}}{M_{\text{хром исх.}}} \right) \cdot 100\%$$

2.4. Рентгеновские исследования осадков.

Подготовка осадков перед рентгеновскими и другими видами исследований производилась путем фильтрации растворов через особо плотный бумажный фильтр *FILTRAK № 391*, промывки дистиллированной водой и сушке при 105° С в течение 1 часа. Отдельные образцы осадков подвергались рентгенофазовому исследованию после отжига при 600° С в течение 100 минут в среде аргона.

Рентгеновские исследования осадков выполнялись на дифрактометре *RIGAKU DNAX 2200 PC* с медным анодом. Напряжение на трубке составляло 40 кВ, ток 30 мА, тип излучения – Cu-K_α . При съемках использовался кремниевый монохроматор. Для исследований образцов были выбраны следующие условия съемки: $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, время выдержки в точке 5-20 сек.

Интерпретацию данных рентгенофазового анализа осуществляли с использованием картотеки базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data).

2.5. Изучение микроструктуры осадков.

Микроизображения порошковых осадков были получены на электронном микроскопе *JEOL JSM 6390 LA* в режиме топографического контраста с использованием сигналов вторичных электронов (детектор SEI) при ускоряющем напряжении 15 кВ и в режиме фазового контраста с регистрацией отраженных электронов (детектор BSE) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

2.6. Изучение элементного состава осадков.

Для исследования элементного состава осадков, образующихся при извлечении шестивалентного хрома из растворов, использовали микроскоп *JEOL JSM 6390 LA*, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским анализатором *JEOL EX-23010 BU* при ускоряющем напряжении электронов 10 кВ. Погрешность измерений составляла до 10 %. Для анализа элементного состава растворов использовался также метод спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с температурой 7000-8000 К, выполняемый на оптическом эмиссионном спектрометре *iCAP 6300 Duo "ThermoScientific"*. Погрешность измерения при использовании данного метода составляла от 0,1 %.

2.7. Термографические исследования (ТГА и ДТА).

Для оценки термической устойчивости порошков осадков, полученных при утилизации хромсодержащих растворов, установления температуры фазовых превращений и, как следствие, получения дополнительной информации об их составе и структуре использовали метод дифференциально-термического анализа (ДТА). Для оценки степени потери массы образцами с ростом температуры (по сути являющейся степенью обводненности) использовали метод термогравиметрического анализа (ТГА). Съемку ТГА и ДТА выполняли на ДСК – калориметре *Setaram SETSYS Evolution*, при скорости нагрева 10 °/мин в потоке аргона 20 мл/мин. Содержание кислорода в аргоне не превышало 5%.

Глава 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ Cr(VI) В СИСТЕМЕ "CrO₃ - H₂SO₄ - СТАЛЬНАЯ СТРУЖКА"

3.1 Установочные эксперименты

Исследуемые реакционные системы условно были разделены по исходной концентрации хромового ангидрида на низкоконтрированные (имитирующие проточную промывную воду в гальваническом цехе), среднеконтрированные (имитирующие непроточную промывную воду, ванны улавливания а также некоторые отработанные технологические растворы), высококонтрированные (имитирующие отработанный электролит хромирования и некоторые другие виды технологических растворов). В данной работе низкоконтрированными считались системы с содержанием 0,25 - 1,0 г/л по CrO₃, среднеконтрированными с содержанием CrO₃ 2 - 40 г/л, высококонтрированными с содержанием CrO₃ 100 - 400 г/л.

В каждой системе изменяемыми могли быть четыре параметра - исходные концентрации хромового ангидрида, серной кислоты, стальной стружки, а также температура процесса. При проведении исследований три параметра фиксировались неизменными, один изменялся в определенном интервале.

Особенностью изучаемых систем была возможность выпадения в них осадка без введения реагентов-осадителей. Наблюдая обесцвечивание раствора при выпадении осадка и сохранение цветности (оранжевый или зеленый) при отсутствии фазообразования, стало возможным сделать предположение, что данные осадки содержит в своем составе хром, что и было подтверждено предварительным энергодисперсионным рентгеновским анализом. Выпадение хромсодержащего осадка - крайне важный момент с точки зрения практического применения исследуемого метода утилизации хромовых растворов. Было установлено, что уже при комнатной температуре выпадение осадка в системе происходит в достаточно широком диапазоне концентраций стальной стружки. Диапазон же соотношений хромовый ангидрид/серная кислота оказался более узок. Следовательно, первоочередной задачей стало определение этих соотношений. Решение поставленной задачи осуществлялось методом перебора различных условий реакции с визуальным выявлением точек, в которых происходит

выпадение осадка, независимо от его количества. Реакция проводилась в течение 3 суток, после чего стружка промывалась в маточном растворе и далее он фильтровался через фильтровальную бумагу. Как правило, выпадению осадка предшествовало обесцвечивание раствора, однако это происходило не во всех случаях. Количество выпавшего осадка приблизительно находилось в прямой зависимости от степени обесцвечивания.

Результаты предварительных экспериментов по определению области выпадения осадка в системе "хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка" приведены на рисунке 3.1.

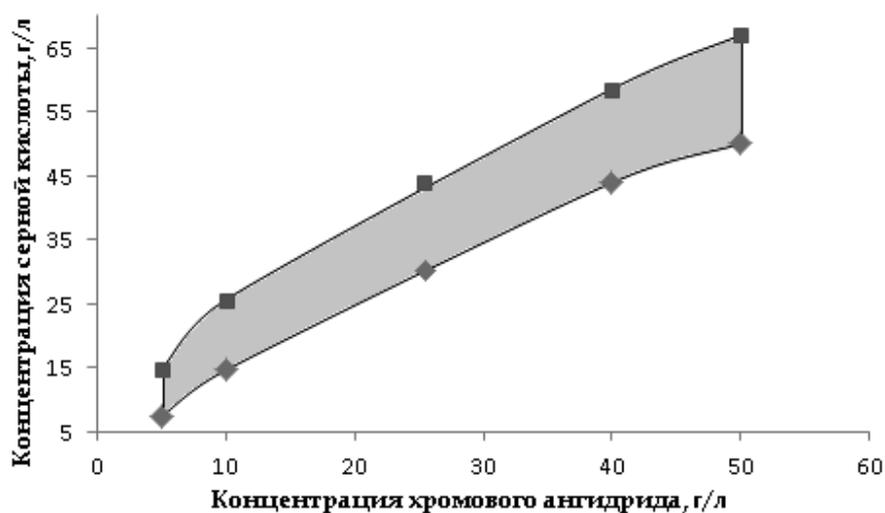


Рисунок 3.1 - Результаты предварительных экспериментов по определению области выпадения осадка в системе хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка.

С практической же точки зрения было важно определить не столько область выпадения осадка (даже небольшого его количества), сколько область полного извлечения хрома из раствора в виде осадка (в этом случае его количество всегда максимально). В связи с этим возникла необходимость уточнения полученной области с помощью кинетических исследований.

3.2 Влияние условий проведения процесса на ход кинетических кривых в системе "CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка"

После выполнения установочных экспериментов были осуществлены кинетические исследования процесса восстановления Cr(VI) в реакционной системе

“хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка” в зависимости от концентраций исходных компонентов, температуры процесса, примесей солей металлов с определением порядка реакции, константы скорости и эффективной энергии активации.

Для общей оценки хода кинетических кривых по шести- и трехвалентному хрому была выбрана среднеконцентрированная базовая система, содержащая 20 г/л хромового ангидрида, 6 мл/л концентрированной серной кислоты и 800 г/л стальной стружки при температуре 297 К.

На рисунке 3.2 представлена кинетическая кривая восстановления Cr(VI) для этой системы. Отбор проб проводился каждые 20 секунд до 10 минуты процесса, затем каждые 30 секунд. При изучении данной системы были впервые обнаружены периодические концентрационные колебания содержания в растворе шестивалентного (рисунок 3.2а) и трехвалентного (рисунок 3.2б) хрома.

На рисунке 3.2а для заданных условий обращают на себя внимание три выраженных колебания содержания шестивалентного хрома в системе в первые 10 минут процесса. Колебания по типу "снижение-рост" концентрации Cr(VI) имеют амплитуду в пределах одной минуты до 2,0-2,5 г/л. на фоне быстрого снижения общего содержания шестивалентного хрома в растворе. В дальнейшем будет показано, что выявленные колебания концентрации Cr(VI) носят системный характер и имеют место практически для всех исследуемых составов реакционной смеси. Характер колебаний концентрации Cr(VI) за пределами первого десятиминутного периода процесса, как видно из рис. 3.3а, менее систематизирован.

Как можно заметить из рисунка 3.2б кинетическая кривая трехвалентного хрома также имеет концентрационные колебания. Причем они фактически симбатны с колебаниями по шестивалентному хрому. Так первые два пика колебаний Cr³⁺ полностью совпадают с ними по времени (третий пик нивелируется в плато). Существенным отличием этих колебаний является заметно меньшая их амплитуда: около 25-30 мг/л. В целом общая концентрация трехвалентного хрома в растворе не превышает нескольких сотен мг.

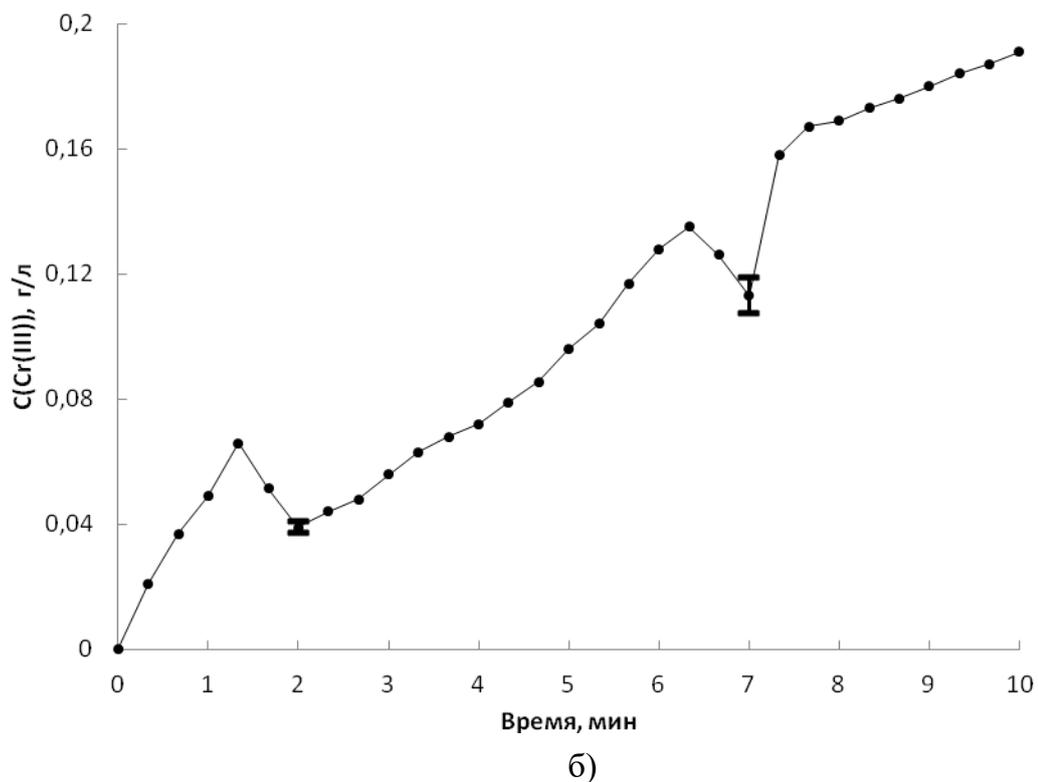
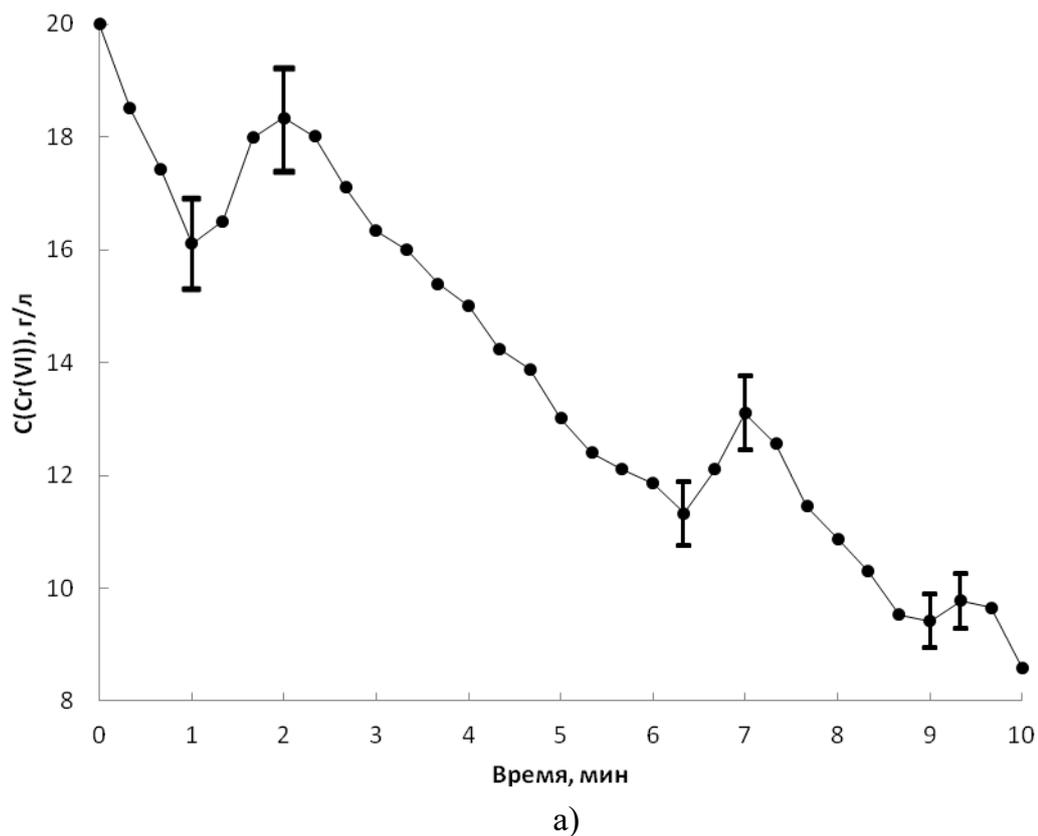


Рисунок 3.2 – Кинетические кривые содержания Cr(VI) (а) (в пересчете на CrO₃ и Cr³⁺ (б) в системе “20 г/л CrO₃, 6 мл/л H₂SO₄конц., 800 г/л стальной стружки” при температуре 297 К. Первые 10 минут процесса. Погрешность измерений ±5%.

Однако выявленные совпадения в периодичности колебаний концентрации Cr(VI) и Cr(III) в растворе подчеркивают их органическую связь и предполагают общую природу одновременного изменения содержания обеих валентных форм хрома в системе. В то же время сравнение хода кинетических кривых для Cr(VI) и Cr(III) (рис 3.3а и 3.3б) вблизи 60-ой минуты процесса показывает, что колебания концентрации шести- и трехвалентного хрома находятся в противофазе.

Первые 10-12 минут процесса была названа нами активной фазой. Далее будет показано, что активная фаза значительно отличается от других стадий процесса восстановления.

Во-первых, в ней происходит, как правило, наибольшее снижение концентрации хрома в растворе. Во-вторых, она содержит в зависимости от условий три и более (до 9) концентрационных скачков по шестивалентному хрому, возникающих примерно в один и тот же временной период. Амплитуда концентрационных колебаний с каждым новым колебанием постепенно снижается. Установленные максимальные ее значения для первого концентрационного цикла достигают 50 г/л при исходном содержании Cr(VI) (в пересчете на CrO₃) 400 г/л. Свои предположения и объяснения причин такого нетривиального поведения концентрации шести- и трехвалентного хрома в изучаемых реакционных системах нами будут рассмотрены ниже в 4 главе с использованием всего комплекса полученных экспериментальных результатов. Отметим только, что это результат гетерогенности исследуемого процесса и образования в нем сложных по составу малорастворимых фаз.

Учитывая также сложный элементный состав стальной стружки, приведенной в гл. 2, принципиальный интерес представляла оценка влияния, содержащихся в ней примесей, на характер и выявленную колебательную природу процесса восстановления Cr(VI). С этой целью в аналогичных условиях была снята кинетика восстановления шестивалентного хрома с заменой стружки на химически чистое гранулированное железо. На рисунке 3.4 для сравнения приведены кинетические кривые содержания в растворе Cr(VI) при использовании стальной стружки и химически чистого железа для начальной стадии процесса при температуре 297 К. Видно, что их ход практически идентичен.

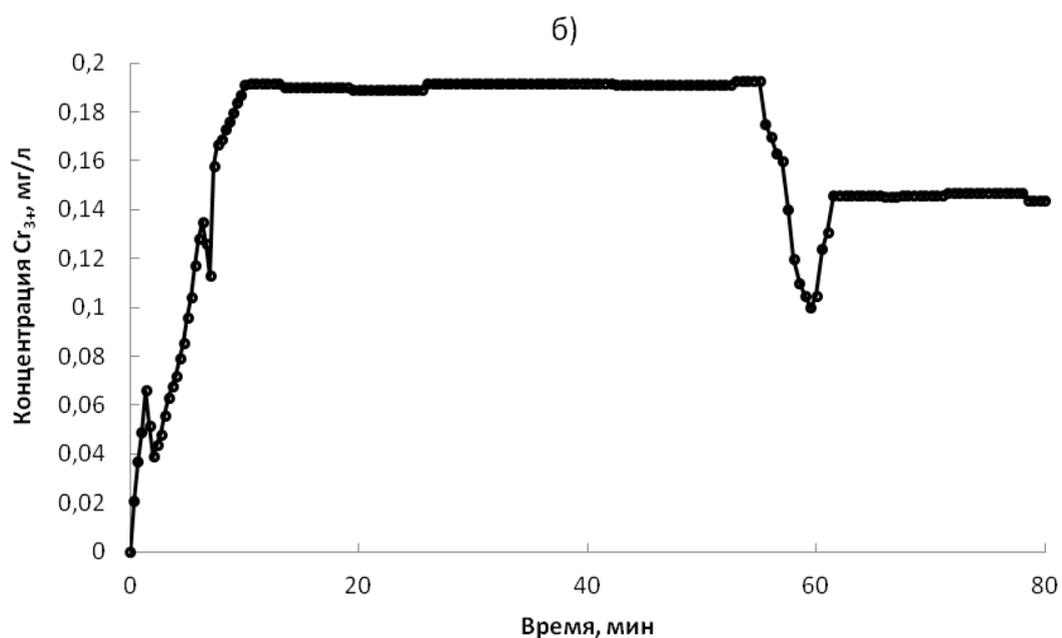
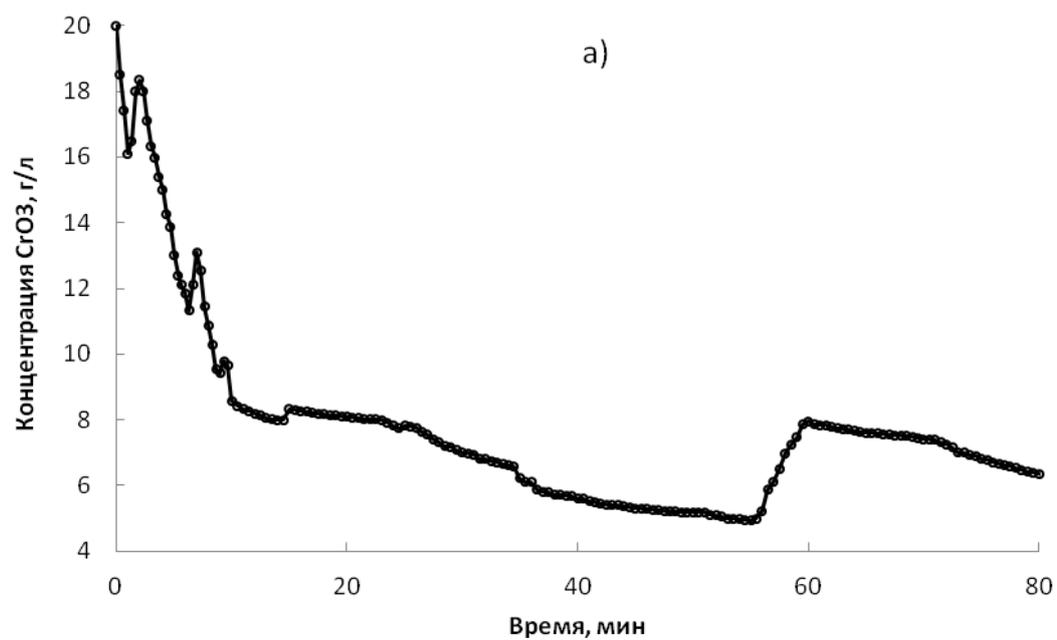


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые содержания в системе “20 г/л CrO_3 - 6 мл/л $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ - 800 г/л стальная стружка” хрома(VI) (а) и хрома(III) (б). Первые 80 минут процесса. Температура 297 К.

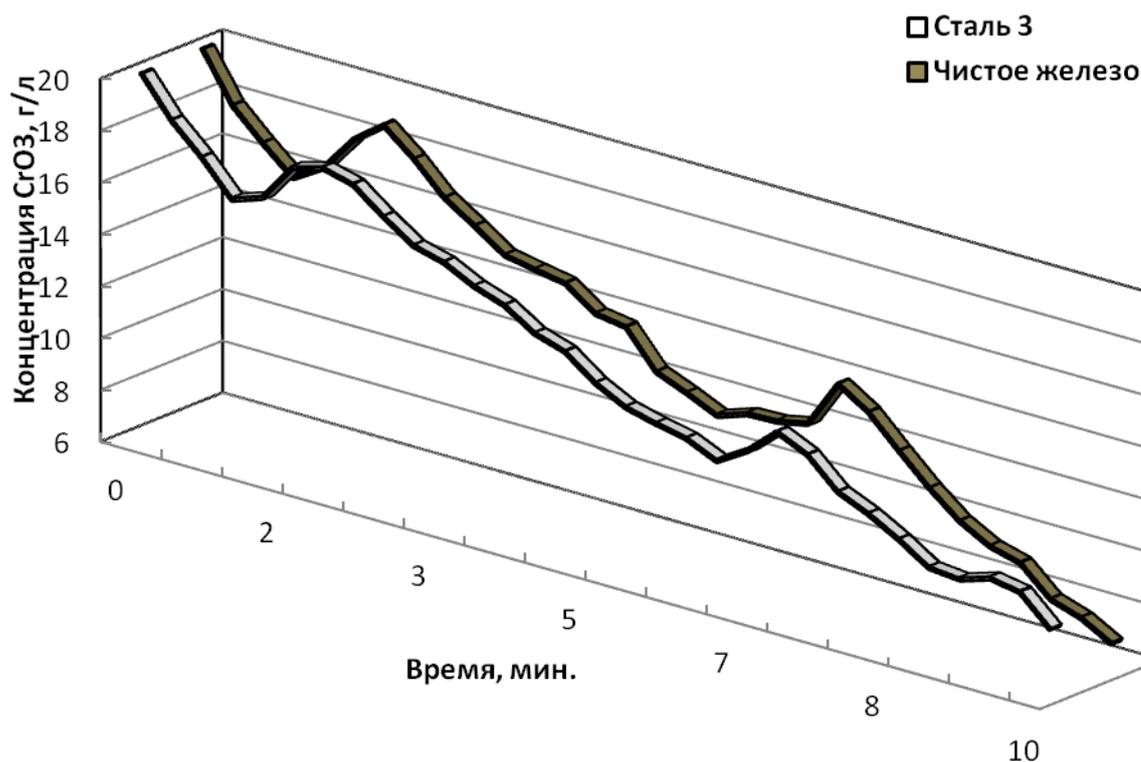


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые содержания Cr(VI) в реакционной системе “20 г/л CrO₃, 6 мл/л H₂SO₄конц., 800 г/л стальной стружки” и при замене стружки на химически чистое железо. Температура 297 К.

Анализ указанных кинетических кривых до 150 минуты процесса также показал их практическую сходимость. Незначительные различия в ходе кривых могут быть обусловлены неизбежной погрешностью в измерении удельной поверхности стальной стружки и железных гранул.

Для оценки воспроизводимости экспериментальных данных все кинетические кривые в работе неоднократно дублировались в одинаковых условиях. На рисунке 3.5 для сравнения приведены кинетические кривые в двух экспериментальных сериях для системы, содержащей 20 г/л CrO₃, 6 мл/л H₂SO₄конц. и 800 г/л стальной стружки при температуре 297 К на временном отрезке до 10 минут.

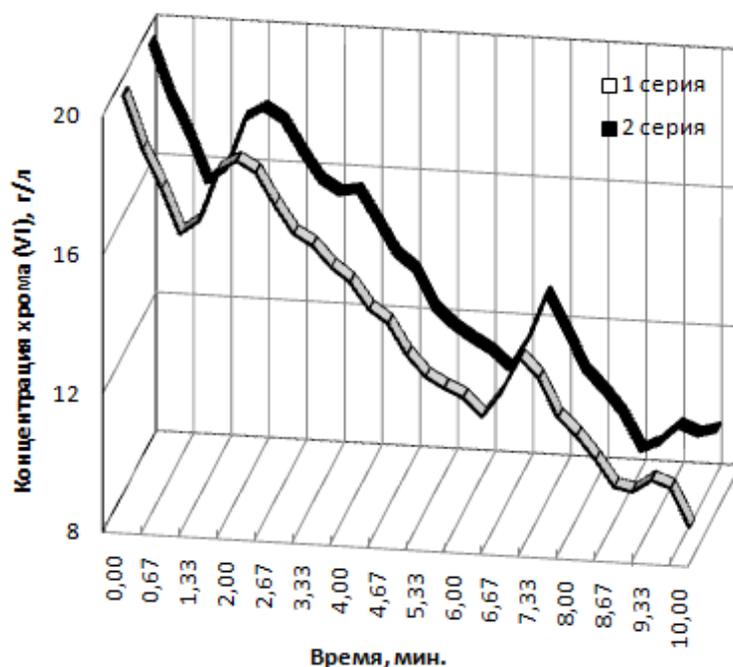


Рисунок 3.5 – Кинетические кривые в системе “20 г/л CrO_3 , 6 мл/л $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$, 800 г/л стальной стружки” при температуре 297 К для двух серий экспериментов.

Анализ хода кинетических кривых на рисунке 3.5 показывает хорошую сходимость полученных данных в двух экспериментальных сериях и позволяет говорить о высокой воспроизводимости хода процесса и результатов анализа содержания Cr(VI) в растворе.

Рассмотрим влияние температуры на ход кинетических кривых восстановления шестивалентного хрома в низко-, средне- и высококонцентрированных по Cr(VI) системах (рисунки 3.6, 3.7, 3.8).

Как показали исследования в низкоконцентрированных растворах (1 г/л по хромовому ангидриду) изменение температуры в диапазоне 303-343 К значительно сказывается на ходе кинетических кривых и числе концентрационных колебаний в активной фазе процесса (рис. 3.6). При этом число скачкообразных колебаний концентрации шестивалентного хрома в растворе на временном отрезке 10 мин. увеличивается с 3 до 9. Причем с ростом температуры амплитуда колебаний постепенно снижается. Заметим, что изучение хода кинетических кривых после 10 минуты показало отсутствие новых системных “скачков” концентрации Cr(VI) .

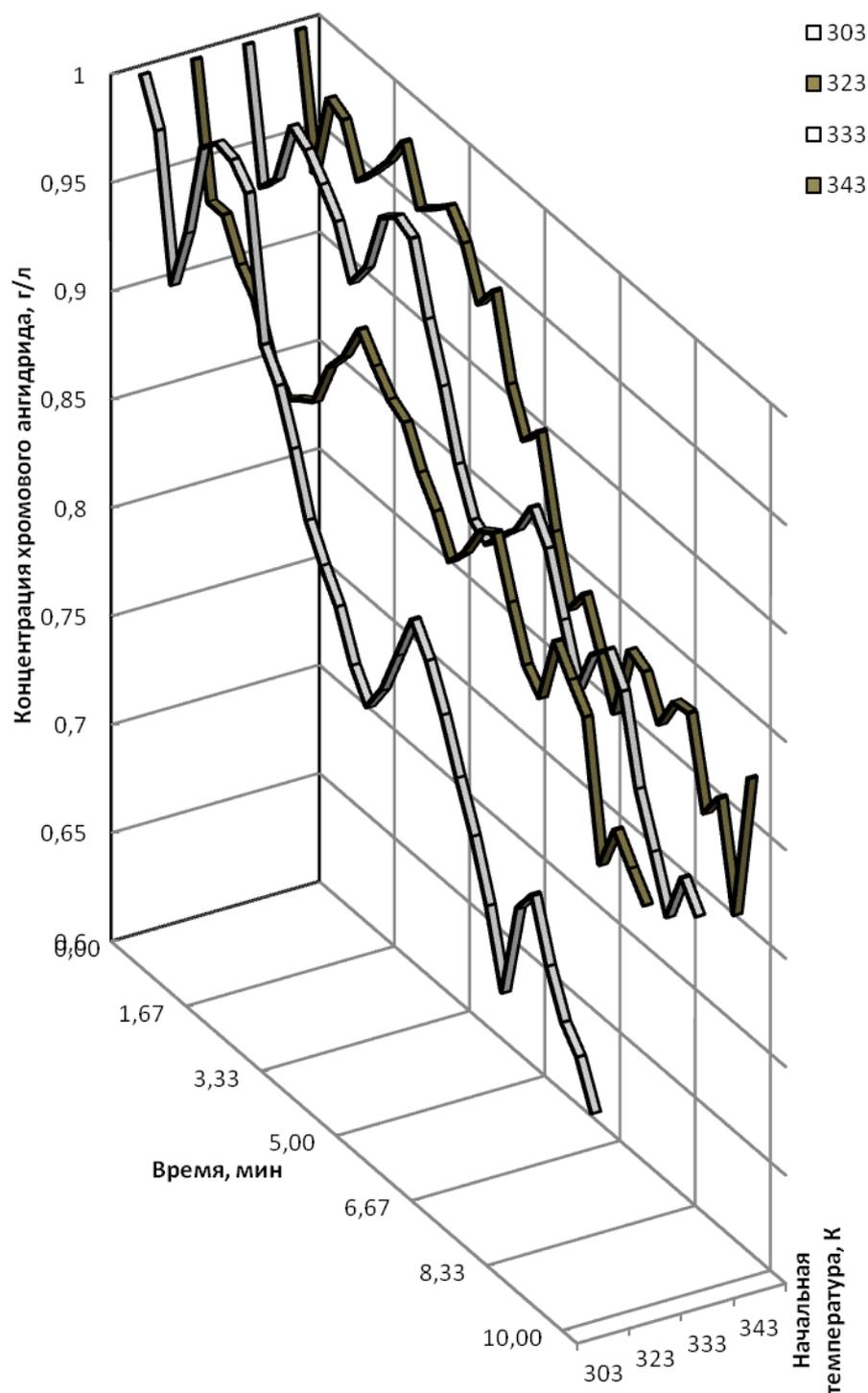


Рисунок 3.6 - Кинетические кривые содержания Cr(VI) (в пересчете на CrO₃) в реакционной системе “1.0 г/л CrO₃, 6 мл/л H₂SO₄конц., 800 г/л стальной стружки” при изменении температуры в диапазоне 303-343 К.

При увеличении концентрации хромового ангидрида в системе до 20 г/л при неизменных остальных параметрах процесса рост температуры в диапазоне 297-343 К также определяющим образом изменяет ход кинетических кривых и число концентрационных колебаний Cr(VI) в активной фазе процесса (рис. 3.7).

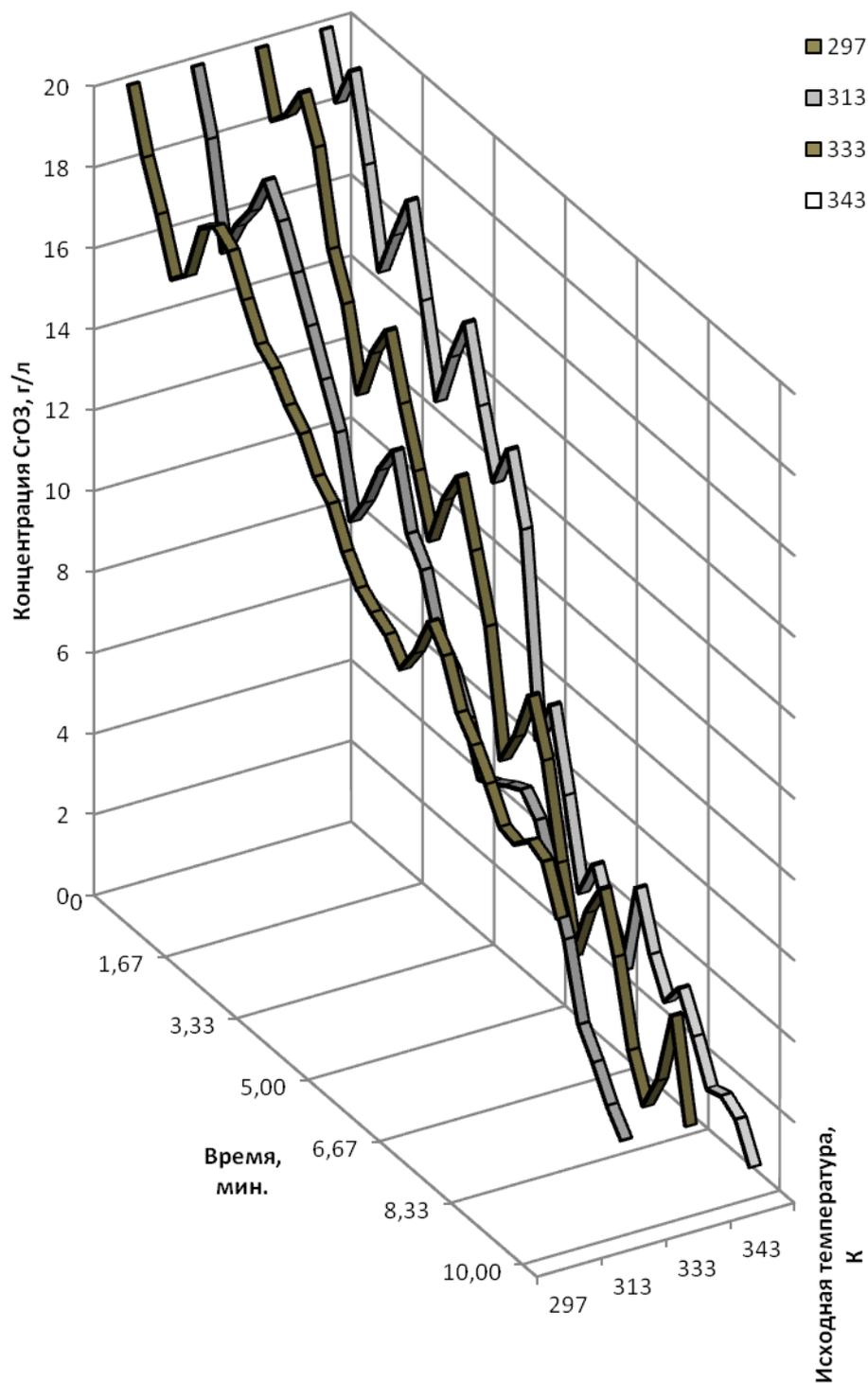


Рисунок 3.7 - Кинетические кривые содержания Cr(VI) (в пересчете на CrO_3) в реакционной системе “20 г/л CrO_3 , 6 мл/л $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$, 800 г/л стальной стружки” при изменении температуры в диапазоне 297-343 К.

Так, если при 297К число концентрационных “скачков” равно 3, то при 343К оно также достигает 9. В отличие же от низкоконцентрированной системы обращает на себя внимание резкое уменьшение остаточной концентрации шестивалентного хрома в растворе с ростом температуры. Так, отношение исходной концентрации хрома к конечной при 343 К возрастает в 600 раз, по сравнению с 297 К.

Изучение влияния температуры на ход кинетических кривых восстановления Cr(VI) при дальнейшем росте концентрации хромового ангидрида (более 100 г/л) встречает некоторые трудности ввиду значительной экзотермичности реакции (рисунок 3.8). При этом удалось установить, что, при изменении температуры в диапазоне 297-313 К число “скачков” концентрации шестивалентного хрома при начальной его концентрации по CrO₃ 200 г/л увеличивается с 5 до 7. При повышении температуры до 333 К происходит разогрев реакционной смеси до 60°C со скоростью 0,14°C/сек. При этом был зафиксирован один “скачок” концентрации Cr(VI) с амплитудой около 60 г/л.

Обратимся к влиянию на ход кинетических кривых шестивалентного хрома содержания в системе стальной стружки (рис. 3.9).

Также, как и повышение температуры, увеличение концентрации стальной стружки в пределах 50-1100 г/л приводит к росту числа концентрационных автоколебаний шестивалентного хрома, но, в отличие от температурного воздействия, одновременно с этим растет и их амплитуда. Рассмотрим полученные эффекты подробнее.

Из рисунка 3.9 видно, что в низкоконцентрированной системе (рис. 3.9 а) содержание стальной стружки в реакторе определяющим образом влияет на ход кинетических кривых. Наблюдается динамика роста числа концентрационных пиков по хрому с ростом содержания стальной стружки, причем амплитуда пиков также растет. При добавке в раствор до 50 г/л стальной стружки колебания концентрации Cr(VI) в растворе полностью отсутствуют. При добавке 100 г/л наблюдается один размытый “скачок” концентрации хрома(VI) на 3 минуте, который сужается при увеличении содержания стружки до 200-300 г/л с одновременным смещением его максимума на 2 минуте процесса. При добавке 400

г/л стальной стружки он вновь расширяется и при 500 г/л делится на два (максимумы на 2 и 5 минутах процесса).

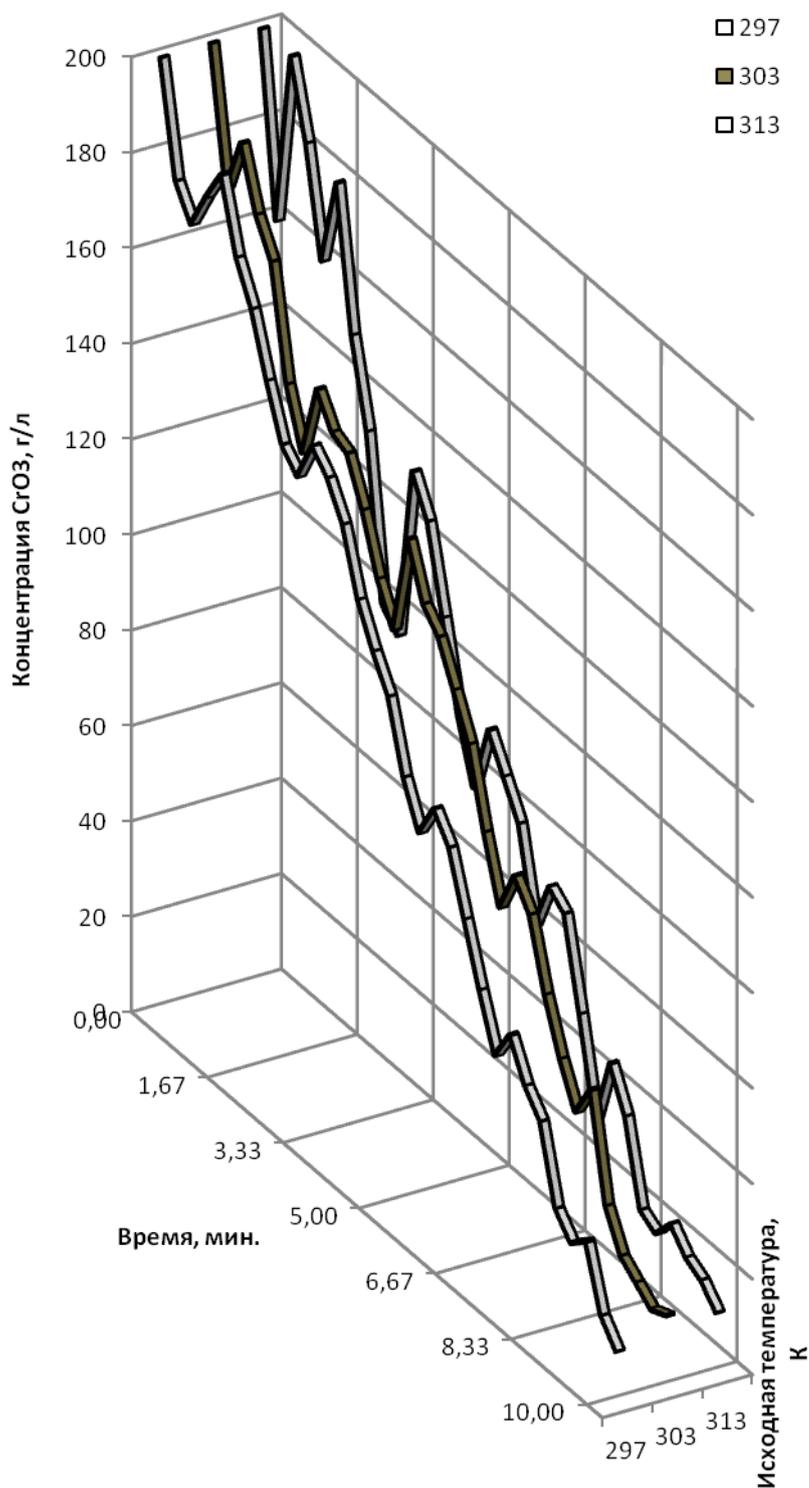
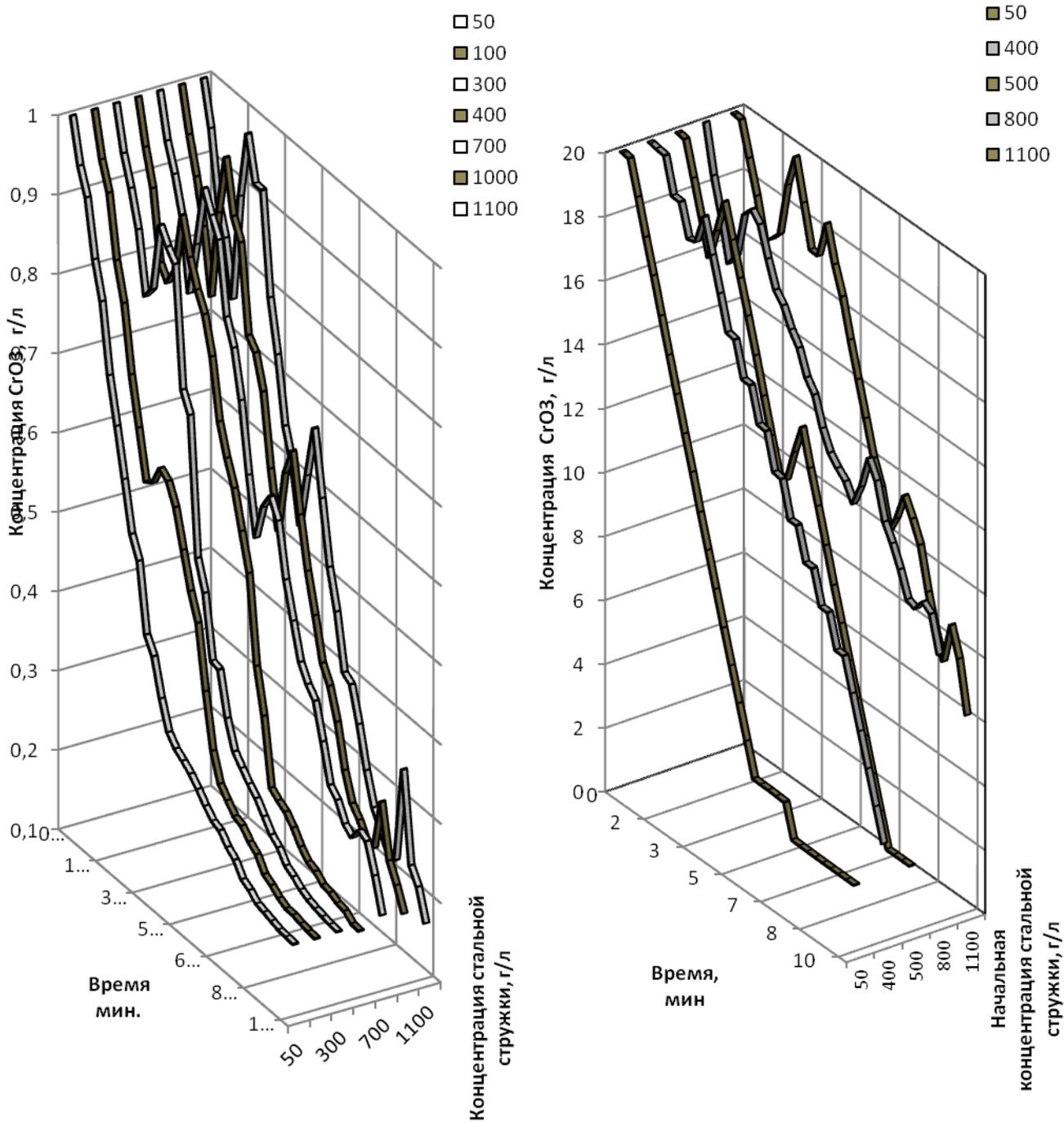


Рисунок 3.8 - Кинетические кривые содержания Cr(VI) (в пересчете на CrO₃) в реакционной системе “200 г/л CrO₃, 6 мл/л H₂SO₄конц., 800 г/л стальной стружки” при изменении температуры в диапазоне 297-313 К.



а)

б)

Рисунок 3.9 - Кинетические кривые содержания Cr(VI) (в пересчете на CrO_3) в реакционных системах с начальной концентрацией CrO_3 1.0 (а) и 20 г/л (б) при изменении содержания стальной стружки в реакторе в пределах 50-1100 г/л. Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ - 6 мл/л. Температура процесса 297 К.

Дальнейшее увеличение содержания стальной стружки до 600 г/л размывает второй концентрационный “скачок” шестивалентного хрома.

Одновременно возникает небольшой третий “скачок” с амплитудой всего 9 мг/л. Однако уже при навеске 700 г/л стальной стружки его амплитуда на 9 минуте достигает 17 г/л. Дальнейший рост содержания стальной стружки увеличивает амплитуду всех трех концентрационных “скачков” Cr(VI) в растворе, абсолютные максимумы которых наблюдаются при исходном содержании стальной стружки 1100 г/л в системе. Интересно заметить, что начальная и конечная концентрация шестивалентного хрома в системе при содержании 50 и 1100 г/л стальной стружки практически одинакова, несмотря на то, что в первом случае колебания отсутствуют, а во втором их количество равно трем.

Содержание стальной стружки в среднеконцентрированной системе (исходная концентрация 20 г/л хромового ангидрида при аналогичных остальных параметрах процесса) также заметно влияет на ход кинетических кривых и число концентрационных “скачков” шестивалентного хрома в активной фазе процесса. С ростом концентрации стружки наблюдается рост числа колебаний. При исходной концентрации стальной стружки до 400 г/л колебания в содержании Cr(VI) не проявляются. При добавке более 400 г/л - фиксируется один концентрационный “скачок” на 2 минуте. При увеличении содержания стальной стружки до 500 г/л наблюдается два концентрационного “скачка” по шестивалентному хрому на 2.0 и 5.5 минутах. При содержании стальной стружки 600-800 г/л число концентрационных “скачков” возрастает до 3 (их максимумы на 2.3, 5.0 и 9.3 минутах) Дальнейшее увеличение содержания стальной стружки до 800 г/л смещает максимумы “скачков” на 2.3, 3.3 и 7 минуты соответственно. Увеличение же концентрации стружки свыше 1000 г/л разделяет первый концентрационный “скачок” на два.

Содержание стальной стружки в высококонцентрированной системе (200 г/л хромового ангидрида) в пределах 500-1200 г/л практически не влияет на число концентрированных колебаний по Cr(VI) и ход кинетических кривых его восстановления (рис. 3.10). Во всех случаях число его концентрационных “скачков” оказалось равным пяти.

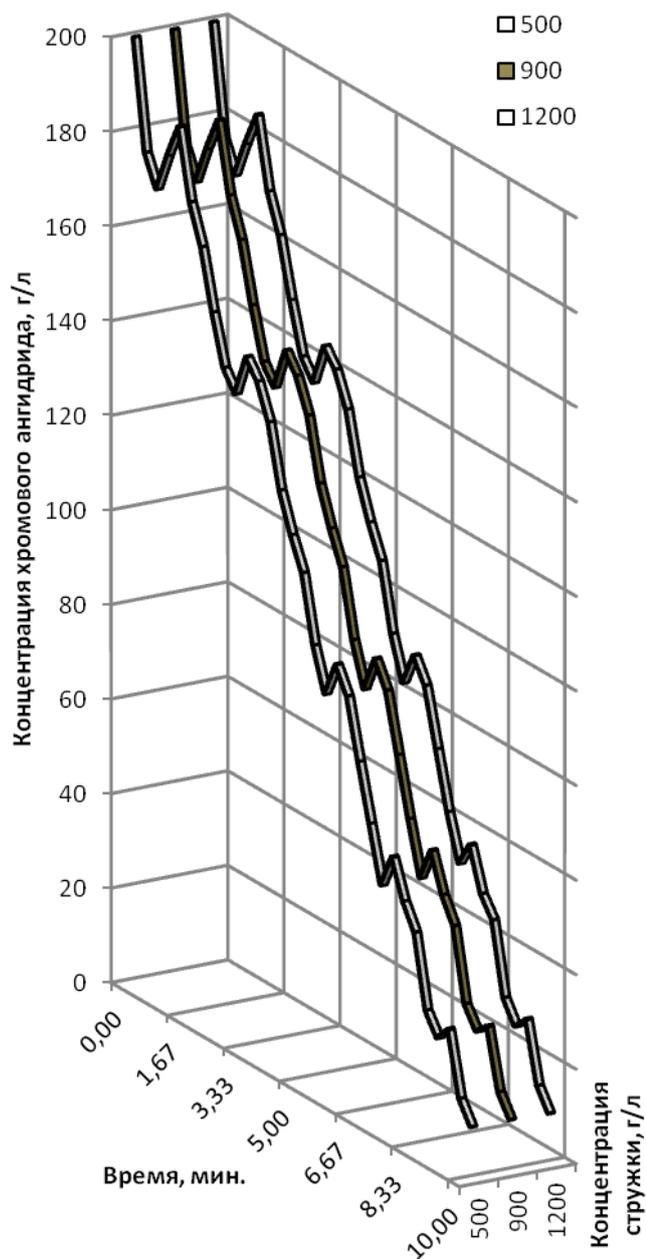


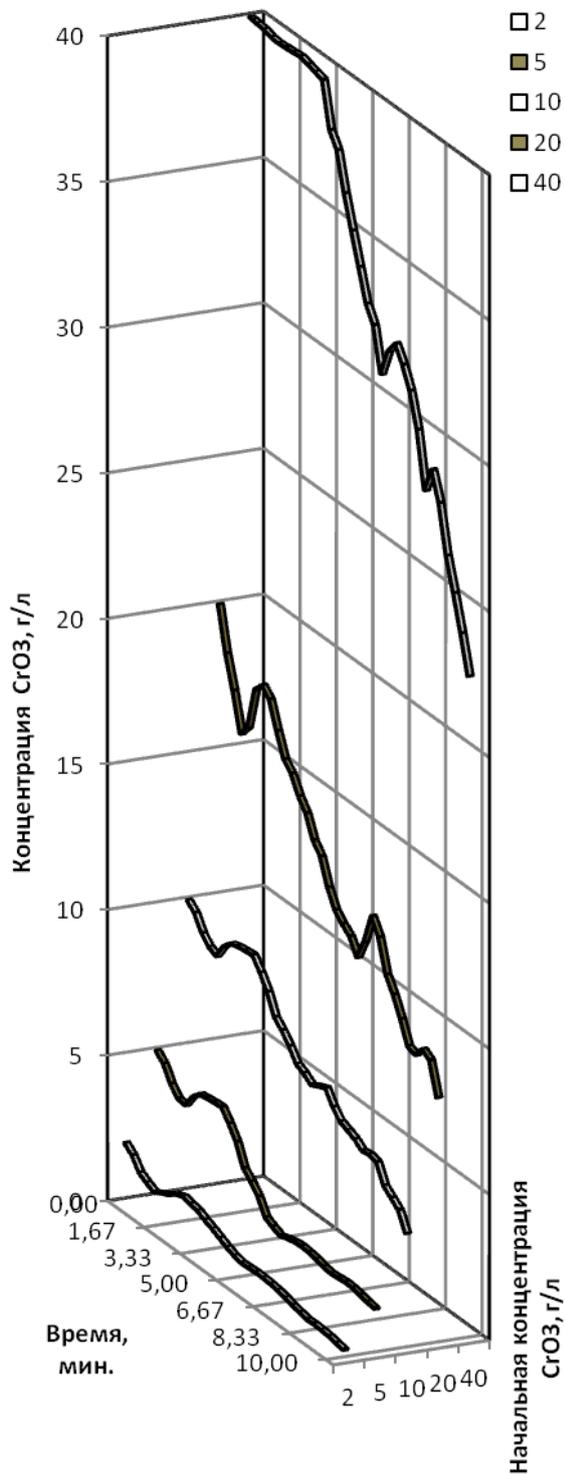
Рисунок 3.10 - Кинетические кривые содержания Cr(VI) (в пересчете на CrO₃) в реакционной системе с начальной концентрацией CrO₃ 200 г/л, при изменении содержания стальной стружки в реакторе в пределах 500-1100 г/л. Концентрация H₂SO₄конц - 6 мл/л. Температура процесса 297 К.

Рассмотрим влияние исходной концентрации шестивалентного хрома на ход кинетических кривых его восстановления. Основным выводом по этой зависимости заключается в ускорении процесса с ростом исходного содержания хрома (VI) и снижении остаточной концентрации хрома(VI) в растворе за первые 10 минут процесса (рис. 3.11). Число концентрационных “скачков” Cr(VI) при комнатной температуре 297 К для растворов с содержанием CrO₃ до 40 г/л остается неизменным - три. Увеличение числа колебаний в более концентрированных системах обуславливается влиянием экзотермичности реакции восстановления. Кроме того, можно отметить, что с ростом исходной концентрации хромового ангидрида в системе возрастает амплитуда колебаний - в некоторых случаях она при 297 К могла достигать 50 г/л и даже больше.

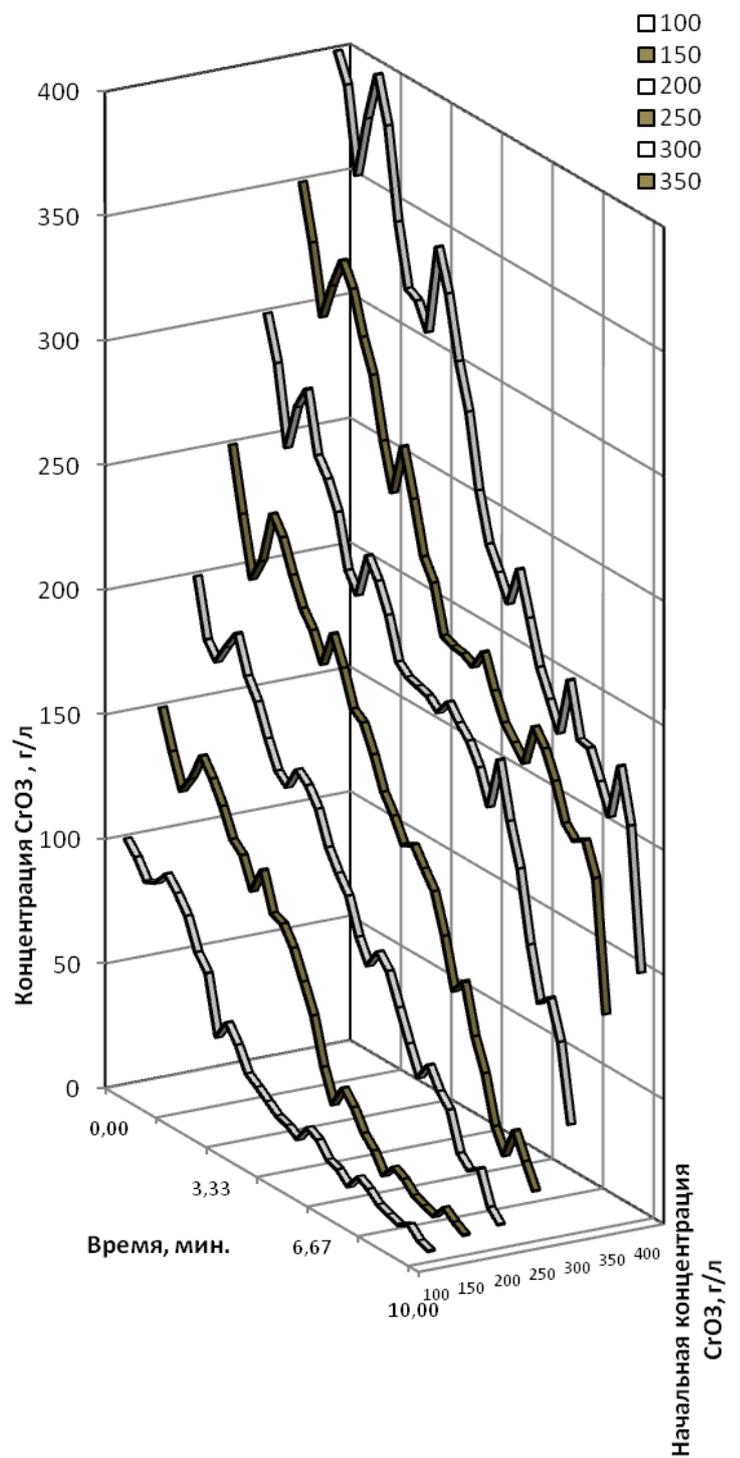
Весьма важным является тот факт, что высокая концентрация хрома Cr(VI) в системе, а точнее выход за верхний предел установленного соотношения хромовый ангидрид/серная кислота ингибирует процесс. Критическая концентрация CrO₃ для каждой системы индивидуальна. Например, при содержании в растворе 6 мл/л серной кислоты, 800 г/л стальной стружки предельное отношение CrO₃/H₂SO₄ равняется 6,7 г/мл. Систему с исходной концентрацией 40 г/л хромового ангидрида условно можно считать граничной - в ней первый концентрационный “скачок” Cr(VI) нивелирован в плато, связанное с пассивацией стружки. При росте исходной концентрации хромового ангидрида выше 40 г/л реакция восстановления Cr(VI) практически останавливается ввиду пассивации стальной стружки шестивалентным хромом.

Изменение исходной концентрации хромового ангидрида в системе в пределах 0.25-1.0 г/л в присутствии 6 мл/л концентрированной серной кислоты и 800 г/л стальной стружки не влияет на число концентрационных “скачков” Cr(VI) на кинетической кривой. В активной фазе наблюдается три незначительных по амплитуде концентрационных “скачка”.

Рост исходной концентрации хромового ангидрида до 2-40 г/л также не приводит к изменению числа концентрационных колебаний шестивалентного хрома на кинетической кривой в активной фазе (их остается три, рисунок 3.11а). В отличие от низкоконцентрированной по хрому системы, с ростом концентрации хромового ангидрида в этом случае наблюдается увеличение амплитуды колебаний.



а)



б)

Рисунок 3.11 – Кинетические кривые содержания Cr(VI) (в пересчете на CrO_3) в средне (а) и высококонцентрированной (б) реакционной системе при изменении содержания CrO_3 . Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ - 6 мл/л, добавка стальной стружки 800г/л. Температура 297 К.

При концентрации хромового ангидрида в диапазоне 100-400 г/л в активной фазе наблюдается уже пять концентрационных “скачков” Cr(VI) (рисунок 3.11б). С ростом концентрации хромового ангидрида их амплитуда растет.

С увеличением содержания Cr(VI) в пределах 0.25-400 г/л возникновение первого колебания и его максимум постепенно сдвигаются к началу процесса на 0.5 – 1.0 мин. Начало второго колебательного цикла соответствует 3.0 – 6.0 минутам, а третьего – 5.5 – 9.0 минутам. Следует отметить, что с повышением исходной концентрации хрома(VI) амплитуда колебаний возрастает. Как видно из рисунка 3.11 ее величина повышается с 8 мг/л при исходной концентрации Cr(VI) 1.0 г/л (0.8 % от исходной концентрации) до 2.0 и даже 50 г/л при начальном содержании хрома(VI) в реакторе соответственно 20 и 400 г/л (10.0 и 12.5% от исходной концентрации Cr(VI)).

Исходное содержание концентрированной серной кислоты в пределах 1-8 мл/л незначительно влияет на ход и форму кинетических кривых при исходной концентрации CrO₃ 1.0 г/л в присутствии 800 г/л стальной стружки (рис. 3.12). В активной фазе наблюдается три концентрационных “скачка” по шестивалентному хрому. Третье колебание выражено значительно слабее. При уменьшении исходной концентрации серной кислоты ниже 1 мл/л скорость процесса резко падает, предположительно, ввиду пассивирующего действия хромового ангидрида. При увеличении добавки H₂SO₄конц за пределы 10 мл/л включительно процесс вырождается в травление стали с восстановлением шестивалентного хрома до трехвалентного образующимися ионами Fe²⁺ за счет активационного действия серной кислоты. При этом концентрация шестивалентного хрома падает значительно медленнее, чем в случае реализации колебательного характера процесса восстановления.

Исходная концентрация серной кислоты в диапазоне 3-30 мл/л не влияет на число концентрационных “скачков” по шестивалентному хрому при увеличении исходной концентрации CrO₃ до 20 г/л (рисунок 3.13 а). В активной фазе при этом наблюдается три концентрационных “скачка”. Третий колебательный цикл выражен слабее.

При исходной концентрации хромового ангидрида 200 г/л изменение добавки серной кислоты в диапазоне 60-100 мл/л не оказывает заметного влияния на количество концентрационных “скачков” по шестивалентному хрому, однако по сравнению с низко- и среднеконцентрированными системами в активной фазе наблюдается пять выраженных концентрационных колебаний по хрому (рисунок 3.13 б). При уменьшении

концентрации серной кислоты ниже 60 мл/л стальная стружка полностью пассивируется, при выходе же за границу 100 мл/л включительно происходит вырождение процесса в обычное травление железа. Отметим, что остаточная концентрация шестивалентного хрома в системе резко падает при переходе от 60 к 80 мл/л серной кислоты и выше, а при избытке серной кислоты ни автоколебаний, ни образования осадка не наблюдается.

При снижении исходной концентрации серной кислоты ниже 6 мл/л скорость реакции резко падает ввиду преобладающего пассивирующего действия хромового ангидрида, а при повышении концентрации $H_2SO_{4\text{конц}}$ до 10 мл/л процесс также вырождается в травление стали.

Полученные экспериментальные результаты обобщены в таблице 3.1.

Таблица - 3.1

Оценка влияния параметров системы на частоту и амплитуду концентрационных колебаний на кинетических кривых Cr(VI) в системе “ $CrO_3 - H_2SO_4 -$ стальная стружка”

Влияние Параметр	Частота колебаний	Амплитуда колебаний	Степень извлечения хрома
Температура	Увеличивается с повышением температуры	Увеличивается с повышением температуры	Увеличивается с повышением температуры
$[CrO_3]$	Не изменяется	Увеличивается с ростом концентрации	Зависит неоднозначно
$[H_2SO_{4\text{ конц}}]$	Не изменяется	Не изменяется	Увеличивается с ростом концентрации
Содержание стружки	Увеличивается с ростом концентрации	Увеличивается с ростом концентрации	Зависит неоднозначно

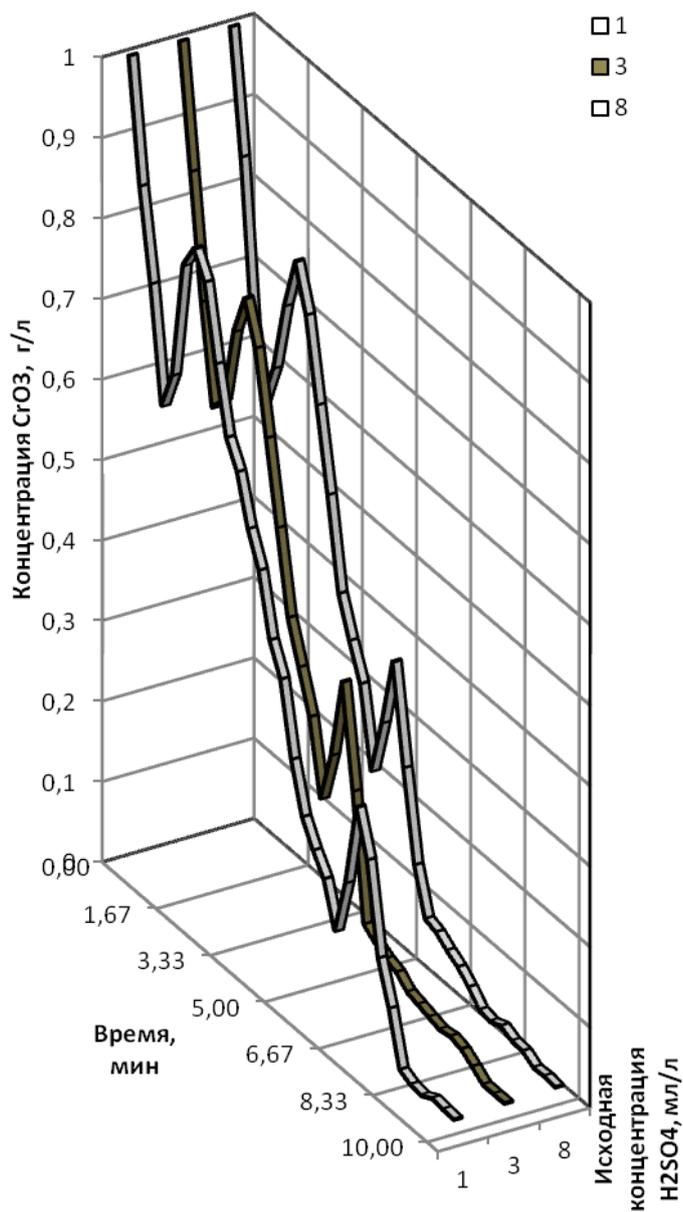
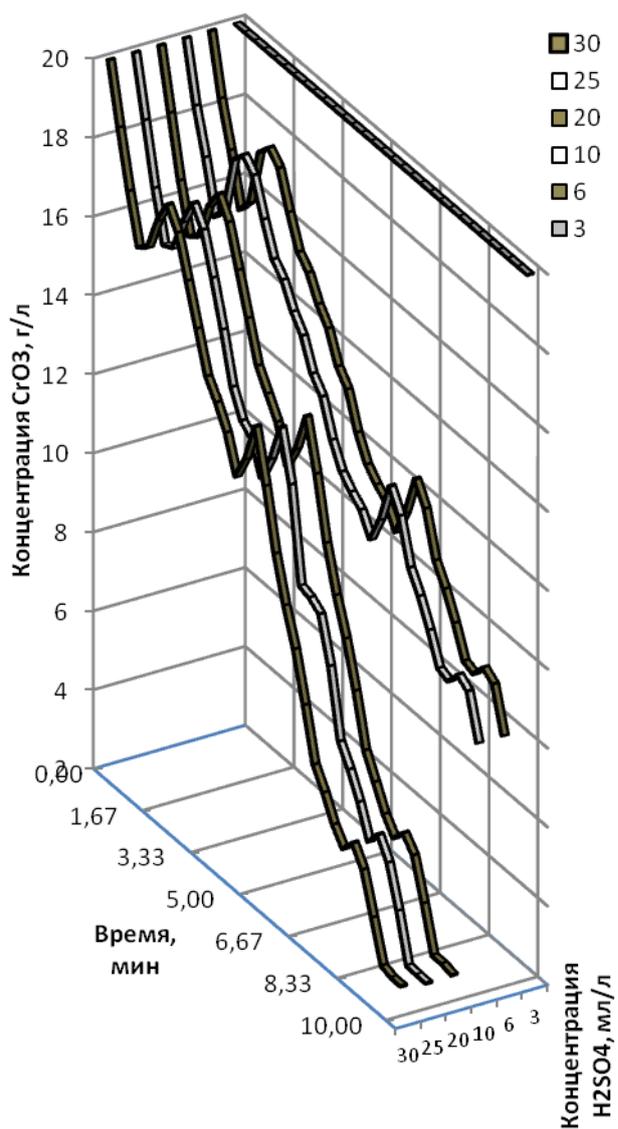
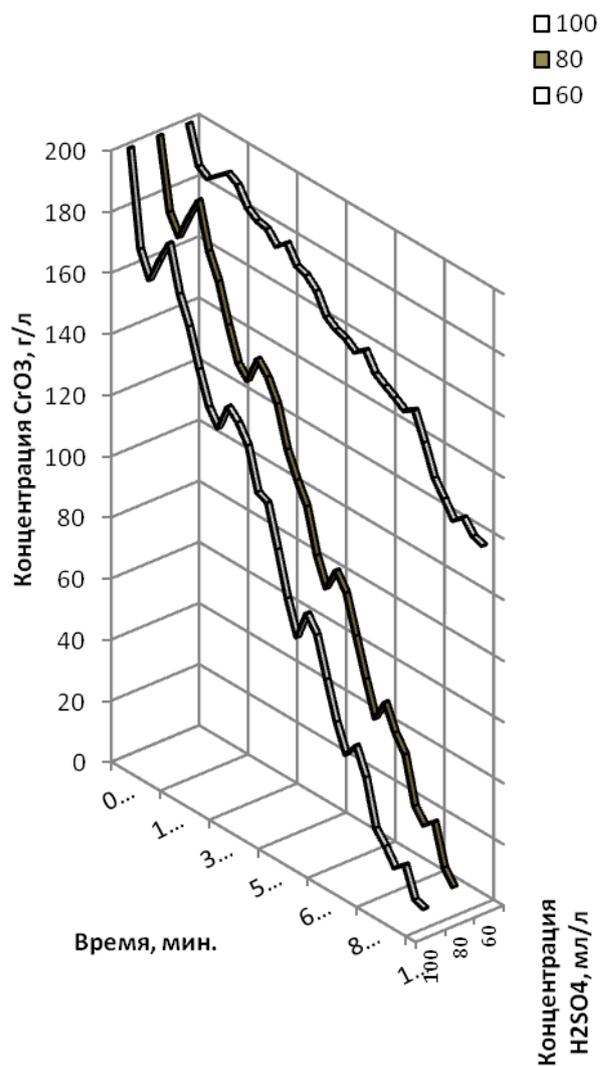


Рисунок 3.12 - Кинетические кривые содержания Cr(VI) (в пересчете на CrO_3) в реакционной системе с исходным содержанием 1,0 г/л CrO_3 и 800 г/л стальной стружки при концентрации $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ 1, 3, 8 мл/л. Температура 297 К.



а)



б)

Рисунок 3.13 - Кинетические кривые содержания Cr(VI)(в пересчете на CrO₃) в реакционной системе с исходным содержанием 20 (а) и 200г/л(б) CrO₃ в присутствии 800 г/л стальной стружки при начальной концентрации H₂SO₄конц соответственно 3, 6, 10, 20, 25, 30 и 60,80,100 мл/л. Температура 297 К.

3.3 Влияние примесей электролитов на ход кинетических кривых в системе “CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка”

Выше нами были рассмотрены кинетические кривые и влияние на их ход условий проведения процесса в модельных растворах. В реальной производственной практике хромсодержащие растворы могут содержать примеси электролитов катионного и анионного характера. В работе было изучено влияние на ход кинетических кривых восстановления Cr(VI) присутствия катионов Zn²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cu²⁺, а также анионов Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, Ac⁻, PO₄³⁻. Базовой во всех случаях являлась система на основе 20 г/л хромового ангидрида, 6 мл/л концентрированной серной кислоты и 800 г/л стальной стружки при 297 К.

На рисунке 3.14 приведены кинетические кривые содержания шестивалентного хрома в растворе при введении в базовую систему 0.05-0.5 г/л хлорида натрия. Из рисунка видно, что введение даже небольших количеств хлоридов практически сразу нивелирует колебательную природу происходящих в системе процессов. При этом процесс вырождается в травление стали, что аналогично действию избыточной концентрации соляной кислоты в эквивалентных количествах.

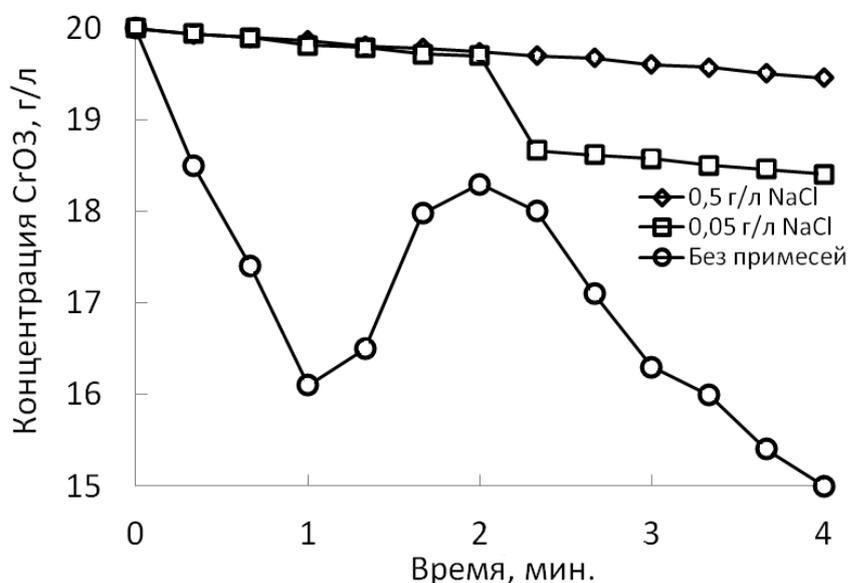


Рисунок 3.14 - Кинетические кривые содержания Cr(VI) (в пересчете на CrO₃) в реакционной системе “20 г/л CrO₃, 6 мл/л H₂SO₄, 800 г/л стальной стружки” без и в присутствии добавок 0.05 и 0.5 г/л NaCl. Температура 297 К.

Причин влияния хлоридов может, как минимум, две. Во-первых, хлориды являются известными депассиваторами металлов. Как будет показано ниже при обсуждении колебательной природы изучаемого процесса, эффект частичной

пассивации поверхности стальной стружки может оказаться ключевым в механизме образования концентрационных колебаний.

Во-вторых, хлориды способны к специфической адсорбции на оксигидратных формах железа, вызывая преимущественную стабилизацию той или иной формы. Так, присутствие в системе хлоридов способствует стабилизации акаганеита по сравнению с гетитом [99]. Так как то в исследуемой системе наблюдается выпадение осадка, следовательно, нельзя исключить что его преимущественная форма может влиять на колебательный характер процесса.

Влияние фторидов, как видно из рисунка 3.15 проявляется в своеобразном усечении концентрационного “скачка” по шестивалентному хрому. Вместо полного цикла проявляется плато пассивации. Фториды, будучи более слабыми депассиваторами, в определенной степени могут оказывать депассивирующее действие, в результате чего колебательный характер процесса полностью не нивелируется. Не исключен и аналогичный хлоридам механизм специфической адсорбции [99].

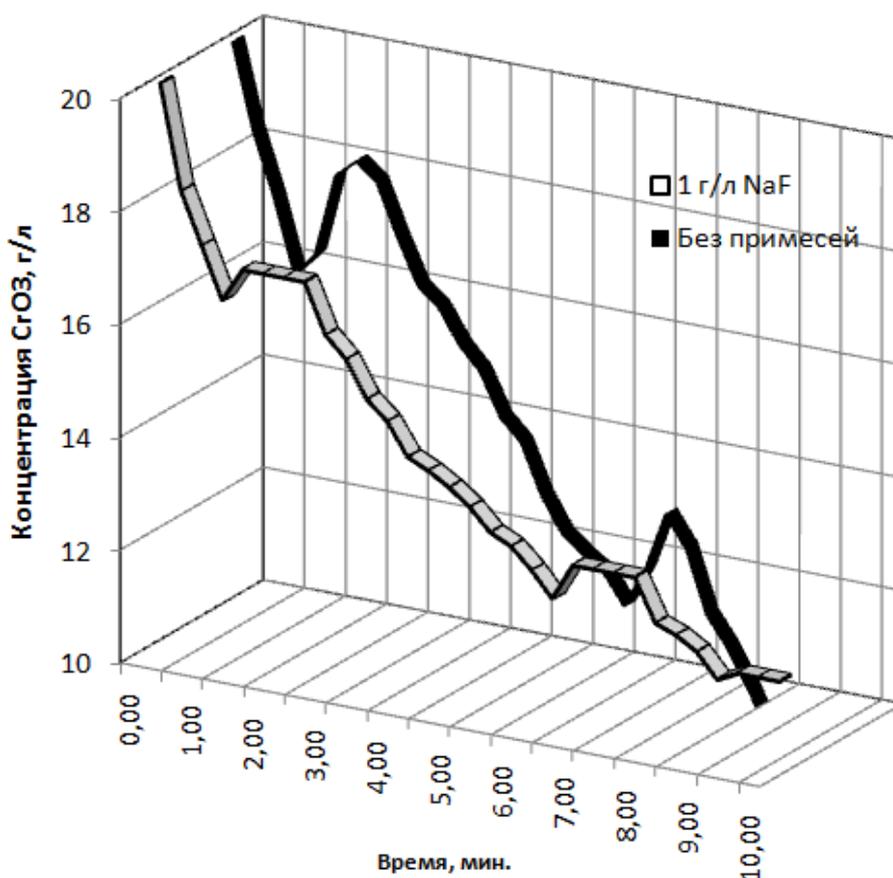


Рисунок 3.15 - Кинетические кривые содержания Cr(VI)(в пересчете на CrO₃) в реакционной системе “20 г/л CrO₃, 6 мл/л H₂SO₄, 800 г/л стальной стружки” без и в присутствии добавки 1 г/л NaF. Температура 297 К.

Концентрационные колебания Cr(VI) прекращаются также при введении в реакционную систему ацетата натрия. Обратим также внимание, что присутствие 1 г/л сульфата меди полностью прекращает восстановление шестивалентного хрома в системе, вероятно, по причине контактного осаждения ее на поверхности стали (процесс цементации) и экранирования, таким образом, стружки от раствора.

На ход и форму кинетических кривых практически не влияют примеси фосфата натрия, сульфатов никеля и алюминия.

Влияние изученных примесей на ход процесса восстановления Cr(VI) сведено в таблицу 3.2.

Таблица 3.2

Влияние примесей на ход кинетических кривых процесса восстановления Cr(VI) в реакционной системе “20 г/л CrO₃, 6 мл/л H₂SO₄, 800 г/л стальной стружки”

Примесная добавка	C, г/л	Влияние на колебательный характер процесса
Na ₃ PO ₄	1.00	Индиферентна
NaNO ₃	1.00	Индиферентна
NiSO ₄	1.00	Индиферентна
Al ₂ (SO ₄) ₃	1.00	Индиферентна
ZnSO ₄	1.00	Индиферентна
NaF	1.00	Уменьшает амплитуду колебаний
HCl	1.00	Нивелирует колебания
NaCl	0.05	Нивелирует колебания
NaCl	0.50	Нивелирует колебания
NaAc	1.00	Нивелирует колебания
CuSO ₄	1.00	Ингибирует реакцию восстановления Cr(VI)

3.4 Определение эффективных констант скорости реакции восстановления Cr(VI) и энергии активации процесса в системе "CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка"

При определении константы скорости реакции восстановления Cr(VI), учитывая потенциальную сложность и многостадийность процесса, происходящего в исследуемой системе, в работе мы будем использовать понятие кажущейся (эффективной) константы скорости реакции.

Ниже приводится пример обработки кинетической кривой содержания шестивалентного хрома в системе “20 г/л CrO₃ - 6 мл/л H₂SO₄ - 800 г/л стальной стружки”.

Первоначально определялся порядок каждой реакции. Для этого соответствующие кинетические кривые перестраивались в логарифмических координатах “ln [CrO₃] - время” и если при этом нисходящие и восходящие участки получались прямыми, то считалось, что процесс имеет первый частный порядок по шестивалентному хрому.

Далее определялась эффективная средняя константа скорости процесса. Каждый нисходящий участок обсчитывался по формуле для константы реакции первого порядка:

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_{\infty}}{C_{\infty} - C_{\tau}} \quad (3.1)$$

где: C_{∞} – убыль концентрации соли металла к моменту наступления равновесия ($C_{исх} - C_{равн.}$); C_{τ} – убыль концентрации соли металла ко времени τ ($C_{исх} - C_{май}$).

Полученные значения константы усреднялись и вычисленное среднеарифметическое считалось эффективной средней константой скорости процесса восстановления. Погрешность определения составляла $\pm 5\%$.

Пример обработанной кинетической кривой представлен на рисунке 3.16.

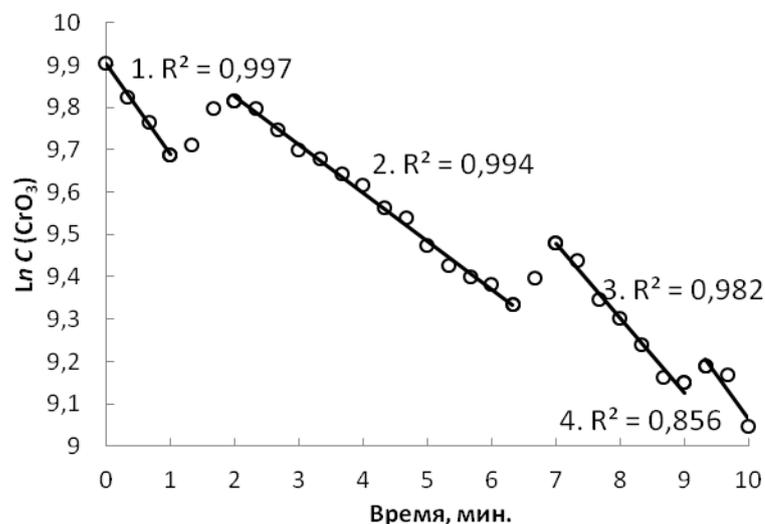


Рисунок 3.16 - Кинетическая кривая в системе “20 г/л CrO₃, 6 мл/л H₂SO₄, 800 г/л стальной стружки” в полулогарифмических координатах.

Константа скорости определялась для каждого участка кинетической кривой, характеризующего снижение концентрации шестивалентного хрома в растворе. Данные по расчету констант на этих участках реакции в системе “20 г/л CrO₃ - 6 мл/л H₂SO₄ - 800 г/л стальной стружки” представлены в таблице 3.3.

В результате расчетная среднеарифметическая эффективная константа скорости процесса в среднеконцентрированной системе оказалась равной $3,94 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Таблица 3.3

Значения эффективной константы скорости процесса для системы “20 г/л CrO_3 - 6 мл/л H_2SO_4 - 800 г/л стальной стружки” при 297 К для различных участков кинетической кривой (см рис. 3.16).

Номер участка	1	2	3	4
C_∞	11500	11500	11500	11500
C_τ	3900	6970	3670	930
$k \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$	6,90	3,58	3,20	2,1

В дальнейшем все кинетические кривые в данном исследовании обрабатывались аналогичным образом, результаты расчета среднеарифметических констант скорости процесса снижения концентрации шестивалентного хрома в низко- и среднеконцентрированной системах приведены в таблице 3.4. Константы скорости для высококонцентрированной системы не определялись т.к. температура в ней неконтролируемо изменялась в процессе прохождения реакции за счет крайне высокой экзотермичности в начальный период времени.

Исходя из данных таблицы 3.4 видно, что значения эффективной константы скорости процесса при различных исходных концентрациях компонентов и комнатной температуре в целом хорошо согласуются между собой, однако отмечены некоторые случаи, когда при определенных условиях полученные значения начинают существенно отклоняться.

Заметно, что это происходит при значительном недостатке одного из компонентов системы, т.е. так называемые предельные случаи, за границами которых реакция либо не идет, либо вырождается в другую. Учитывая, что мы определяем эффективную константу скорости сложного процесса, а не одной отдельной реакции, можно утверждать, что не только температура будет оказывать влияние на ее значение, но и концентрации компонентов, так как они определяют прохождение преимущественной реакции на фоне целого их спектра.

Таблица 3.4

Значения константы скорости в системе "CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка" при 297К в зависимости от условий процесса.

[CrO ₃], г/л	[H ₂ SO ₄ _{конц}], мл/л	[Стальная стружка], г/л	$k \cdot 10^3, c^{-1}$
0,25	6	800	6,98
0,5	6	800	6,76
1	6	800	4,60
1	1	800	5,52
1	3	800	5,83
1	8	800	6,06
1	6	50	5,59
1	6	100	3,46
1	6	200	4,20
1	6	300	4,01
1	6	400	3,91
1	6	500	3,36
1	6	600	3,36
1	6	700	3,33
1	6	800	5,66
1	6	900	3,41
1	6	1000	3,83
1	6	1100	4,33
2	6	800	4,55
5	6	800	4,83
10	6	800	3,24
20	6	800	3,94
40	6	800	4,48
20	6	800	3,94
20	8	800	2,60
20	10	800	3,94
20	20	800	3,49
20	25	800	3,53
20	30	800	3,50
20	6	500	3,37
20	6	600	3,22
20	6	700	3,60
20	6	800	4,01
20	6	900	3,73
20	6	1000	4,12
20	6	1100	4,02

Так, при недостатке хрома в системе (избытке серной кислоты) будет преимущественно протекать травление стали, причем колебательный процесс может продолжаться, но с дальнейшим ростом содержания исходной серной кислоты в системе и он нивелируется. Действительно, взглянув на таблицу 3.4 видно, что с ростом исходной концентрации серной кислоты при прочих равных условиях на самом деле происходит небольшой рост значения эффективной константы скорости всего процесса.

После расчета средних эффективных констант скорости изучаемых реакций определялась эффективная энергия активации в низко- и среднеконцентрированной по шестивалентному хрому системе. Энергия активации, также, как и константы скорости, не определялась для высококонцентрированной системы ввиду того, что температура в ней менялась в процессе прохождения реакции.

Для определения кажущейся энергии активации проводилась съемка кинетических кривых в термостатированных системах при различных температурах. По каждой кинетической кривой рассчитывалась средняя эффективная константа скорости реакции (таблица 3.5). На основании расчетных данных по константам скорости реакции при различных температурах строился график в координатах " $\ln(k)+10 - 1000/T$ " (координаты Аррениуса) и определялся тангенс угла наклона прямой $tg\alpha$.

Эффективная энергия активации определялась по формуле:

$$E_{акт} = -1000 \cdot 8,314 \cdot tg\theta \quad (3.2)$$

Согласно данным таблицы 3.5 видно, что эффективная константа скорости процесса в низко- и среднеконцентрированной системах растет с увеличением исходной температуры.

В таблице 3.6 приведены данные для расчета эффективной энергии активации в системе " $CrO_3 - H_2SO_4 -$ стальная стружка" с исходным содержанием хромового ангидрида 1 и 20 г/л.

Из аррениусовских зависимостей на рисунке 3.17 следует, что энергия активации $E_{акт}$ процесса при исходном содержании хромового ангидрида 1 г/л равна $10,3 \pm 0,51$ кДж/моль, в то время как для концентрации 20 г/л (рис.3.17б) значение $E_{акт}$ составило несколько меньшее значение: $8,6 \pm 0,43$ кДж/моль.

Относительно низкие полученные значения энергии активации процесса говорят о том, что его скорость лимитируется диффузионными ограничениями и наиболее вероятно последняя стадия гомогенна. Скорее всего данной стадией является

восстановление хрома (VI) до трехвалентной формы ионами железа, образующимися в процессе травления стальной стружки. Однако, за счет быстрого вхождения хрома (III) в состав образующихся осадков, концентрация общего хрома во время прямой реакции снижается.

Таблица 3.5

Значения константы скорости процесса в системе "CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка" при 297К в зависимости от условий проведения.

[CrO ₃], г/л	[H ₂ SO ₄ конц], мл/л	[Стальная стружка], г/л	T, К	$k \cdot 10^3, c^{-1}$
1	6	800	297	4,60
1	6	800	313	5,20
1	6	800	323	5,23
1	6	800	333	6,70
1	6	800	343	6,96
20	6	800	297	4,16
20	6	800	303	4,16
20	6	800	313	4,38
20	6	800	323	4,58
20	6	800	333	6,13
20	6	800	343	6,39

Таблица 3.6

Данные для расчета эффективной энергии активации в низко- и среднеконцентрированной по хрому системах "CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка".

T	1000/T	$k \cdot 10^3, c^{-1}$	$\ln(k)$	$\ln(k)+10$
Система 1 г/л CrO ₃ , 6 мл/л H ₂ SO ₄ , 800 г/л стальная стружка				
313	3,195	5,2	-5,260	4,740
323	3,096	5,23	-5,253	4,747
333	3,003	6,70	-5,005	4,995
343	2,915	6,96	-4,968	5,032
Система 20 г/л CrO ₃ , 6 мл/л H ₂ SO ₄ , 800 г/л стальная стружка				
297	3,367	4,16	-5,481	4,519
303	3,300	4,16	-5,481	4,519
313	3,195	4,38	-5,431	4,569
323	3,096	4,58	-5,386	4,614
333	3,003	6,13	-5,095	4,905
343	2,915	6,39	-5,053	4,947

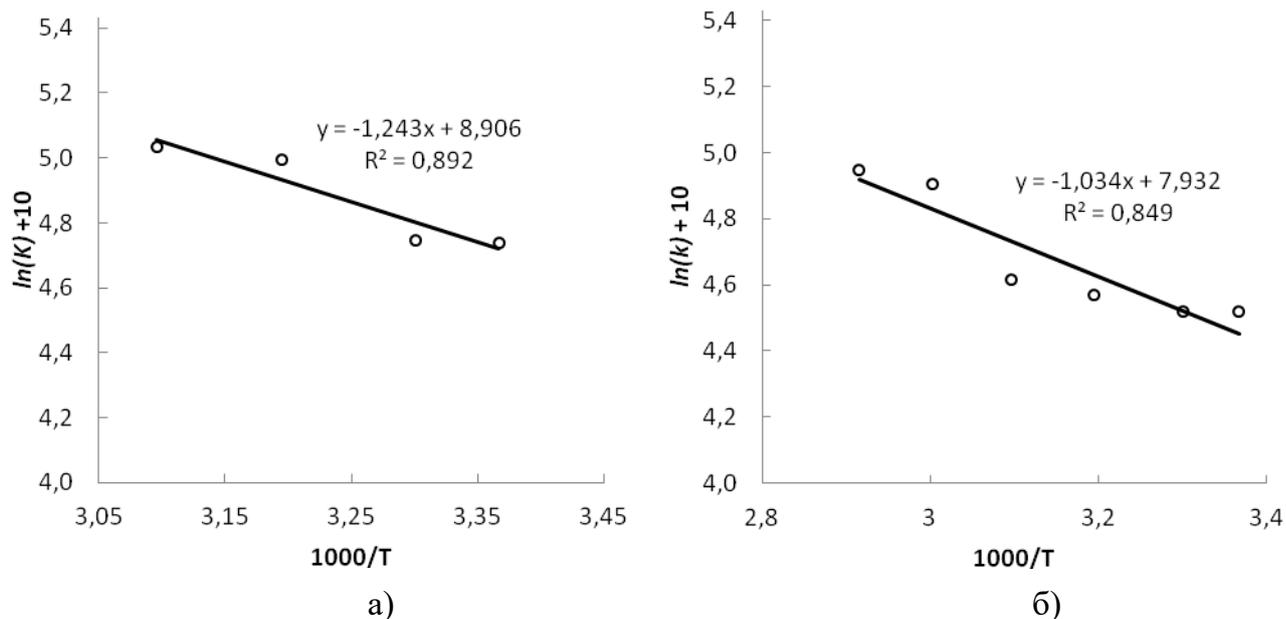


Рисунок 3.17 – Аррениусовские зависимости в системе " CrO_3 - H_2SO_4 - стальная стружка" при исходном содержании CrO_3 1 г/л (а), 20 г/л (б).

3.5 Выводы по главе

1. В системе " CrO_3 - H_2SO_4 , - стальная стружка" впервые обнаружены периодические концентрационные колебания Cr(VI) по типу "снижение-рост", причем колебательная реакция возможна лишь при определенном соотношении хромового ангидрида и серной кислоты в системе. Колебания концентрации Cr(VI) наиболее заметно проявляются в первые 10 минут реакции, резко уменьшаются в последующем, как по величине временных интервалов, так и по амплитуде. В течение этого времени (в зависимости от условий) происходит восстановление, как правило, от 60 до 90 %, содержащегося в растворе Cr(VI) .

Выявлено, что концентрация стальной стружки не является лимитирующим фактором с точки зрения термодинамики процесса, но оказывает серьезное влияние на ход кинетических кривых.

Установлено, что хромовый ангидрид в изучаемой системе ведет себя как пассиватор стальной стружки, а серная кислота - как активатор. Выход за установленные индивидуальные для каждой системы границы приводит к преимущественному прохождению одного из этих процессов, тогда как соблюдение концентрационных границ позволяет протекать колебательной реакции в условиях частичной пассивации

стали. Затухание колебаний объясняется именно нарушением баланса хромовый ангидрид / серная кислота в ходе реакции.

Выделены граничные области, в которых вместо первого участка роста концентрации Cr(VI) на кинетической кривой наблюдается плато пассивации. Дальнейшее повышение исходной концентрации Cr(VI) в системе при сохранении прочих параметров неизменными приводит к окончательной стойкой пассивации стальной стружки и полной остановке всей реакции.

2. Анализ кинетических кривых при изменении начального содержания CrO₃ от 0,25 до 400 г/л показал, что колебания концентрации Cr(VI) в растворе имеют место во всем указанном диапазоне, с ростом исходной концентрации ангидрида амплитуда их растет.

При изменении исходного содержания концентрированной серной кислоты в пределах 1-100 мл/л наблюдается слабое ее влияние на частоту колебаний Cr(VI) при исходном содержании хромового ангидрида CrO₃ 20 г/л. В то же время дальнейшее увеличение содержания серной кислоты нивелирует частоту и амплитуду колебаний.

Анализ кинетических кривых содержания Cr(VI) в реакционной смеси при различном исходном количестве стальной стружки позволяет сделать вывод об определяющем влиянии величины ее удельной поверхности на характер и кинетику колебательного процесса. Увеличение содержания стальной стружки с 50 до 1100 г/л при прочих равных условиях приводит к возрастанию частоты и амплитуды колебаний концентрации Cr(VI) в системе. Установлено, что уменьшение добавки стальной стружки ниже 50 г/л практически нивелирует концентрационные колебания Cr(VI) в реакционной смеси. Этот факт свидетельствует об определяющей роли в исследуемом колебательном процессе межфазной поверхности раздела введенной в раствор стальной стружки при проведении процесса при комнатной температуре. Следует заметить, что при повышении температуры выше комнатной эффект от влияния концентрации стальной стружки на число концентрационных колебаний шестивалентного хрома нивелируется (число их определяется значением температуры). С ростом температуры от 297 до 343К число концентрационных колебаний по Cr(VI) увеличивается в среднем с 3 до 9. В низкоконтрированных системах такое увеличение температуры ускоряет реакцию в два раза, в то время как аналогичное увеличение температуры в средне- и высококонтрированных системах ускоряет реакцию более, чем в 600 раз.

3. Обнаружено, что содержание Cr(III) в реакторе также подвержено периодическим колебаниям, совпадающим по фазе с колебаниями концентрации Cr(VI), но отличающимся значительно меньшей амплитудой.

4. Полученные значения эффективной константы скорости реакции лежат в пределах $3,33 - 6,98 \cdot 10^{-3}$ для низкоконцентрированной системы и $2,60 \cdot 10^{-3} - 6,39 \cdot 10^{-3}$ для среднеконцентрированной.

5. Энергия активации исследуемого процесса при исходном содержании CrO₃ 1,0 и 20 г/л соответственно составила $10,3 \pm 0,51$ и $8,6 \pm 0,43$ кДж/моль. Относительно низкие значения энергии активации говорят о том, что скорость процесса лимитируется диффузионными ограничениями.

Глава 4 ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ "CrO₃ - H₂SO₄ - СТАЛЬНАЯ СТРУЖКА"

4.1 Общая характеристика осадков и их состав

Предварительные эксперименты и кинетические исследования показали, что в системе "CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка" концентрация общего хрома быстро снижается с одновременным образованием малорастворимого осадка. При этом осадок является конечным продуктом процесса и дальнейшая его утилизация напрямую зависит от его состава и морфологии.

Комплексные исследования образующегося в системе осадка важны не только с практической, но и с теоретической точки зрения, т.к. дают дополнительную информацию для установления механизма реакций в изучаемой системе, в частности, механизма концентрационных колебаний по шести- и трехвалентному хрому.

С феноменологической точки зрения цвет образующихся осадков при значениях исходной концентрации хромового ангидрида 20-100 г/л в системе светло-коричневый, структура порошкообразная, рыхлая (рисунок 4.1 а,б).

При более высоких начальных концентрациях хрома в растворе (200-400 г/л) осадок имеет темно-коричневый, местами черный цвет и "стекловидную" кристаллическую структуру с отдельными частичками, обладающими относительно высокой твердостью (рисунок 4.1 в,г). В отдельных случаях происходила полная кристаллизация реакционной массы. Заметим, что в целом с ростом исходной концентрации хромового ангидрида в системе цвет осадка становился более темным.

Полученные осадки имели высокие фильтрационные характеристики. Учитывая их феноменологические отличия от классического гальваношлама (рисунок 4.2) после сушки на воздухе всех образцов в течение 3 суток при температуре 25°C, можно предположить, что полученные кристаллические осадки имели значительно меньшую степень обводненности, чем шлам. Данный факт был подтвержден при термографических исследованиях.

В проведенных исследованиях было показано, что с учетом потенциального образования в исследуемой системе гидроксидов, оксигидроксидов, основных солей двух-, трехвалентного железа и хрома, хроматов и хромитов железа, твердых растворов замещения на их основе, состав образующихся осадков может быть чрезвычайно сложным и переменным по ходу процесса.



Рисунок 4.1 - Общий вид осадков в системе " $\text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ - стальная стружка" при исходном содержании CrO_3 , г/л: а - 20, б - 100, в - 200, г - 400. Время выдержки на воздухе - 3 суток при температуре 25°C



Рисунок 4.2 - Общий вид классического гальваношлама со станции реагентной очистки ОАО "Златоустовский часовой завод" без принудительной сушки. Время выдержки на воздухе - 3 суток при температуре 25°C

Исходя из проведенных кинетических исследований концентрация шестивалентной формы хрома в растворе при введении стружки снижается, а его трехвалентная форма находится в пределах фоновых 150-200 мг/л. Состав образовавшихся осадков определялся методом энергодисперсионного рентгеновского анализа. Дополнительно для контроля полученных данных использовался метод оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

На рисунке 4.3 и в таблице 4.1. приведены результаты локального анализаэлементного состава осадка, полученного в системе “20 г/л CrO₃ - 6 мл/л H₂SO₄ - 800 г/л стальной стружки”. Анализ осадка проводился в 6 различных точках, после чего данные усреднялись.

Исходя из результатов анализа видно, что осадок из приведенной системы (без учета содержания водорода) в среднем состоит из 61 масс.% железа, 20 масс.% хрома, 6 масс.% серы и 13 масс.% кислорода. Стоит заметить, что содержание хрома в осадке сравнительно высоко. Присутствие кислорода в осадке может говорить о наличии оксидных, гидроксидных, сульфатных или гидрокосульфатных фаз, а присутствие серы - о сульфатных или гидрокосульфатных фазах. Наличие сульфидных и сульфитных соединений, очевидно, следует исключить ввиду окислительной среды раствора.

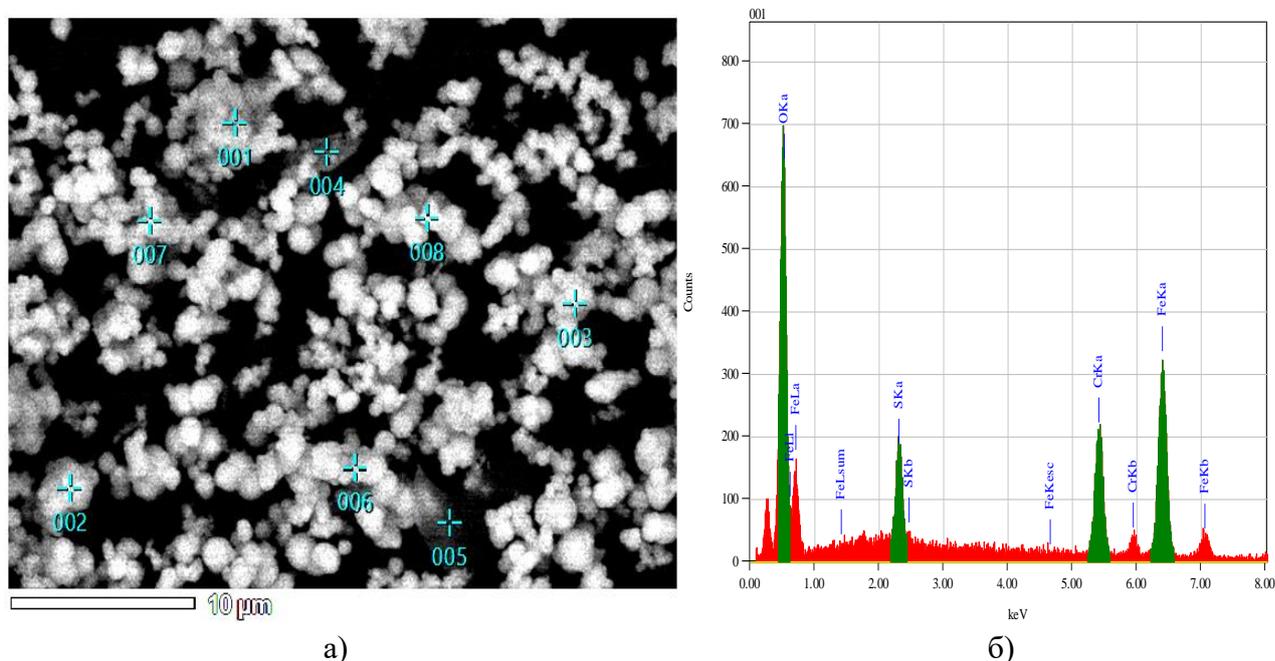


Рисунок 4.3 – Локальный элементный анализ осадка, полученного в системе “20 г/л CrO₃ - 6 мл/л H₂SO₄ - 800 г/л стальной стружки” при 297 К, с использованием энергодисперсионного анализа: а - микроизображение образца с обозначением локальных мест анализа, б - спектрограмма результатов анализа.

Таблица 4.1

Элементный состав осадка, полученного в системе “20 г/л CrO₃ - 6 мл/л H₂SO₄ - 800 г/л стальной стружки” при 297 К, по данным локального энергодисперсионного анализа.

Точка проведения анализа	Масс.%			
	Fe	Cr	S	O
1	59.79	22.93	4.76	12.53
2	59.54	21.36	6.78	12.32
3	63.78	19.06	6.09	11.08
4	61.55	20.06	5.38	13.01
5	60.06	19.68	6.01	14.25
6	62.12	19.15	5.80	12.94
Среднее значение	61.14	20.37	5.80	12.69

Важным представлялось определение состава осадков в зависимости от условий проведения процесса в системе “CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка”: начальных концентраций хромового ангидрида, серной кислоты и количества введенной стальной стружки. Результаты анализа приведены в сводной таблице 4.2. Данные результаты полностью согласуются с данными оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Расхождение результатов не превышало 12%.

Таблица 4.2

Результаты элементного анализа осадков в системе “CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка”, полученных при различных условиях проведения процесса при 297 К по данным локального энергодисперсионного анализа.

[CrO ₃]	[H ₂ SO ₄]	[стружка]	Элементы, масс.%			
			Cr	Fe	S	O
1	6	800	19,42	59,02	6,31	15,22
10	6	800	19.58	58.21	6.00	16.17
20	6	800	22.93	59.79	4.76	12.53
20	10	800	20.06	61.55	5.38	13.01
20	1	800	19.06	63.78	6.09	11.08
20	6	1000	19.68	60.06	6.01	14.25
40	6	800	21.36	59.54	6.78	12.32
100	80	800	35,67	29,30	10,56	24,46
200	80	800	31,63	30,28	9,00	29,10
400	80	800	30,00	30,40	10,20	29,30

Результаты элементного анализа осадков, полученных из растворов с исходным содержанием хромового ангидрида в пределах 10 - 400 г/л показывают, что содержание основных элементов, входящих в их состав, варьируется в зависимости от условий образования в следующих пределах, масс. %: железо 24.5 - 63.8, хром 19.6– 31.6, сера 4.6 – 10.2, кислород 11.1–29.3.

Обращает на себя внимание тот факт, что с ростом исходного содержания в системах хромового ангидрида в осадках росло содержание хрома, серы и кислорода, с одновременным снижением концентрации железа.

В любом случае следует отметить относительно высокое содержание во всех осадках хрома (20% и выше), что позволяет предположить потенциальный интерес к нему со стороны феррохромового производства.

С точки зрения влияния условий получения осадков на их состав можно сказать, что решающим на содержание в них хрома является исходная концентрация хромового ангидрида.

4.2 Определение фазового состава осадков в системе "CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка"

Оригинальные данные были получены при изучении фазового состава осадков, образовавшихся в исследуемой системе в различных условиях по данным рентгеновских исследований. В результате анализа полученных рентгенограмм осадков, было обнаружено три, образующих его, типичных кристаллических фазы. Состав фаз зависит в первую очередь от концентрации хромового ангидрида в исходном растворе. Следует предположить, что эти фазы образуются одновременно в различном соотношении: гетитная α -FeOОН (рисунки 4.4, 4.5), швертманнитная $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 4.6), гидрониумярозитная $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рисунок 4.7). Состав преобладающей фазы зависел в первую очередь от исходной концентрации хромового ангидрида в растворе.

Было установлено, что в интервале исходных концентраций хромового ангидрида 0,25-40 г/л и серной кислоты 6-30 мл/л преобладающей фазой в осадке является гетит. При этом в рамках данного концентрационного диапазона содержание хромового ангидрида, серной кислоты и стальной стружки влияет на текстуру и кристалличность осадка, не сказываясь при этом на его качественном составе. При приближении к

верхней границе концентрации Cr(VI) кристалличность осадка несколько падает (рисунок 4.4 а,б).

Увеличение содержания стальной стружки в растворе также приводит к небольшому снижению кристалличности осадка (рисунок 4.4 в) и росту интенсивности шумов на рентгенограмме.

Влияние серной кислоты на кристалличность осадка проявляется еще сильнее - осадки, полученные в условиях избытка кислоты, получались достаточно рентгеноаморфными (рисунки 4.4 г,д), но, все же, с просматриваемой структурой гетита.

Обратим внимание, что при расшифровке рентгенограмм не было обнаружено структур, характерных для хромсодержащих соединений, хотя проведенные исследования элементного состава осадков однозначно показали присутствие в них значительных количеств (до 20 масс.%) хрома. Причины данного несоответствия могут быть следующими:

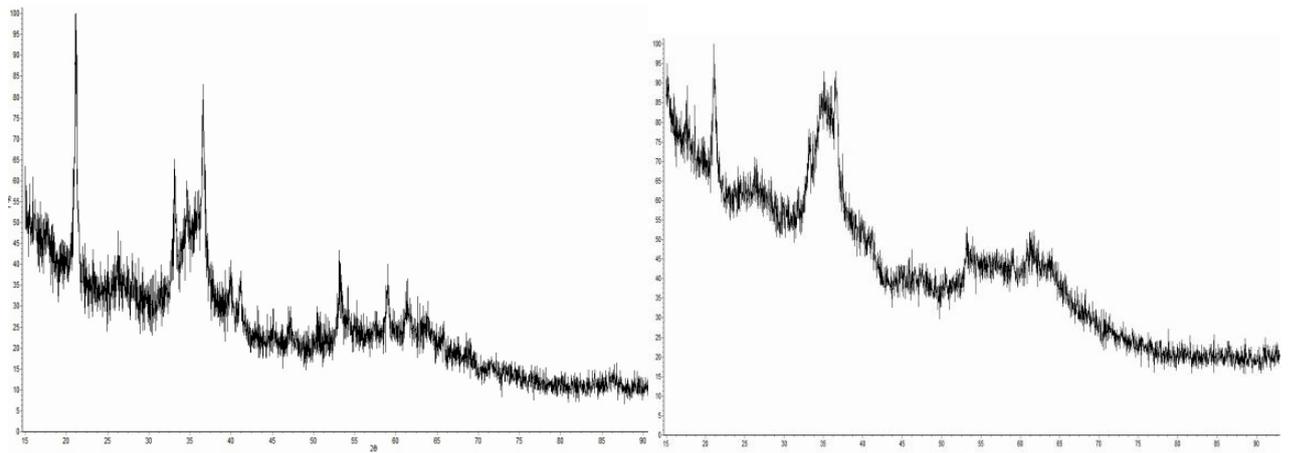
1. Происходит образование рентгеноаморфных хромсодержащих фаз, например гидроксида хрома.

2. Имеет место изоморфное замещение железа на хром в изученных фазах. Атомный радиусы этих ионов близки: для Fe^{3+} - 0,067 нм, для Cr^{3+} - 0,064 нм. В то же время они имеют схожее строение электронных оболочек атомов: железо $4s^23d^6$, хром $4s^13d^5$.

3. Хром входит в состав осадков за счет сорбции на оксигидратных и гидроксосульфатных формах железа.

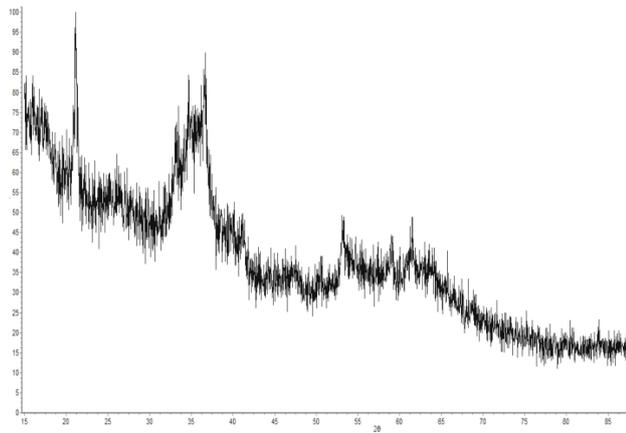
Рассмотрим рентгенограмму осадка из системы "20 г/л CrO_3 , 6 мл/л H_2SO_4 , 800 г/л стальной стружки" на рисунке 4.5. Рентгенограмма соответствует гетитному типу осадка. Приведенная рентгенограмма характерна для всех осадков, полученных в концентрационном диапазоне по хромовому ангидриду 0,25 - 100 г/л. При концентрации хромового ангидрида от 200 г/л до 400 г/л тип осадка меняется на швертманнитный (рисунок 4.6), а при концентрации 400 г/л и выше - на гидрониумрозитный (рисунок 4.7).

В соответствие с этим, структурная эволюция осадка с ростом исходной концентрации хромового ангидрида в системе происходит в направлении от оксигидратных форм железа к образованию гидроксосульфатных форм.

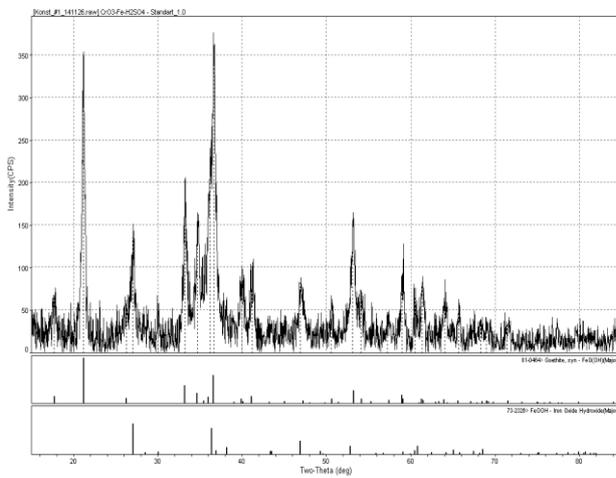


а)

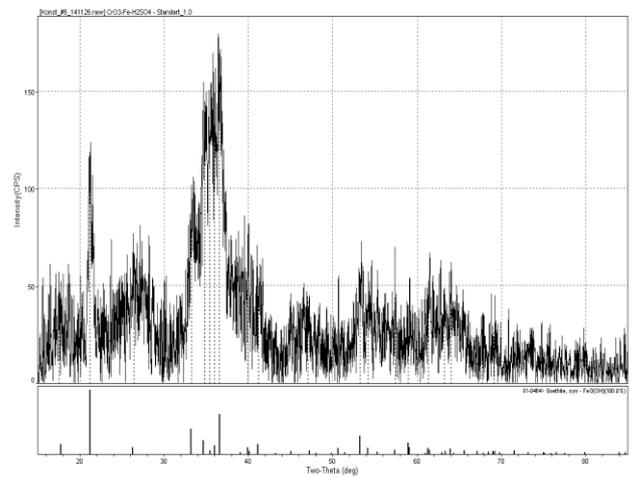
б)



в)



г)



д)

Рисунок 4.4 - Рентгенограммы осадков, полученных в системе: а) - 20 г/л CrO_3 , 6 мл/л H_2SO_4 , 800 г/л стальной стружки, б) - 40 г/л CrO_3 , 6 мл/л H_2SO_4 , 800 г/л стальной стружки, в) 20 г/л CrO_3 , 6 мл/л H_2SO_4 , 1000 г/л стальной стружки, г) 5 г/л CrO_3 , 6 мл/л H_2SO_4 , 800 г/л стальной стружки, д) 5 г/л CrO_3 , 12мл/л H_2SO_4 , 800 г/л стальной стружки

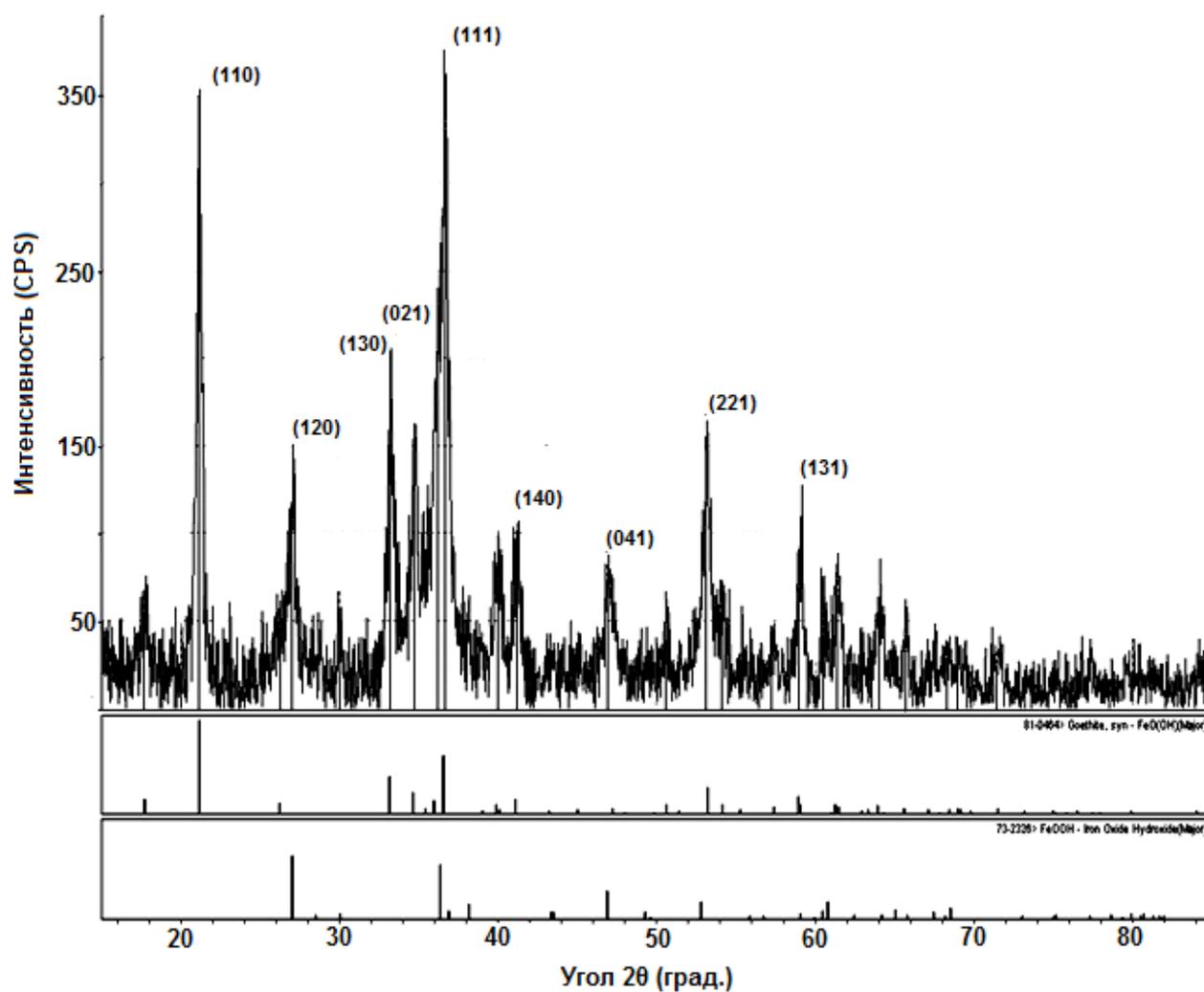


Рисунок 4.5 - Типичная рентгенограмма осадка гетитного типа и штрих-рентгенограмма гетита. Осадок образуется в системах с диапазоном концентраций хромового ангидрида 0,25-100 г/л.

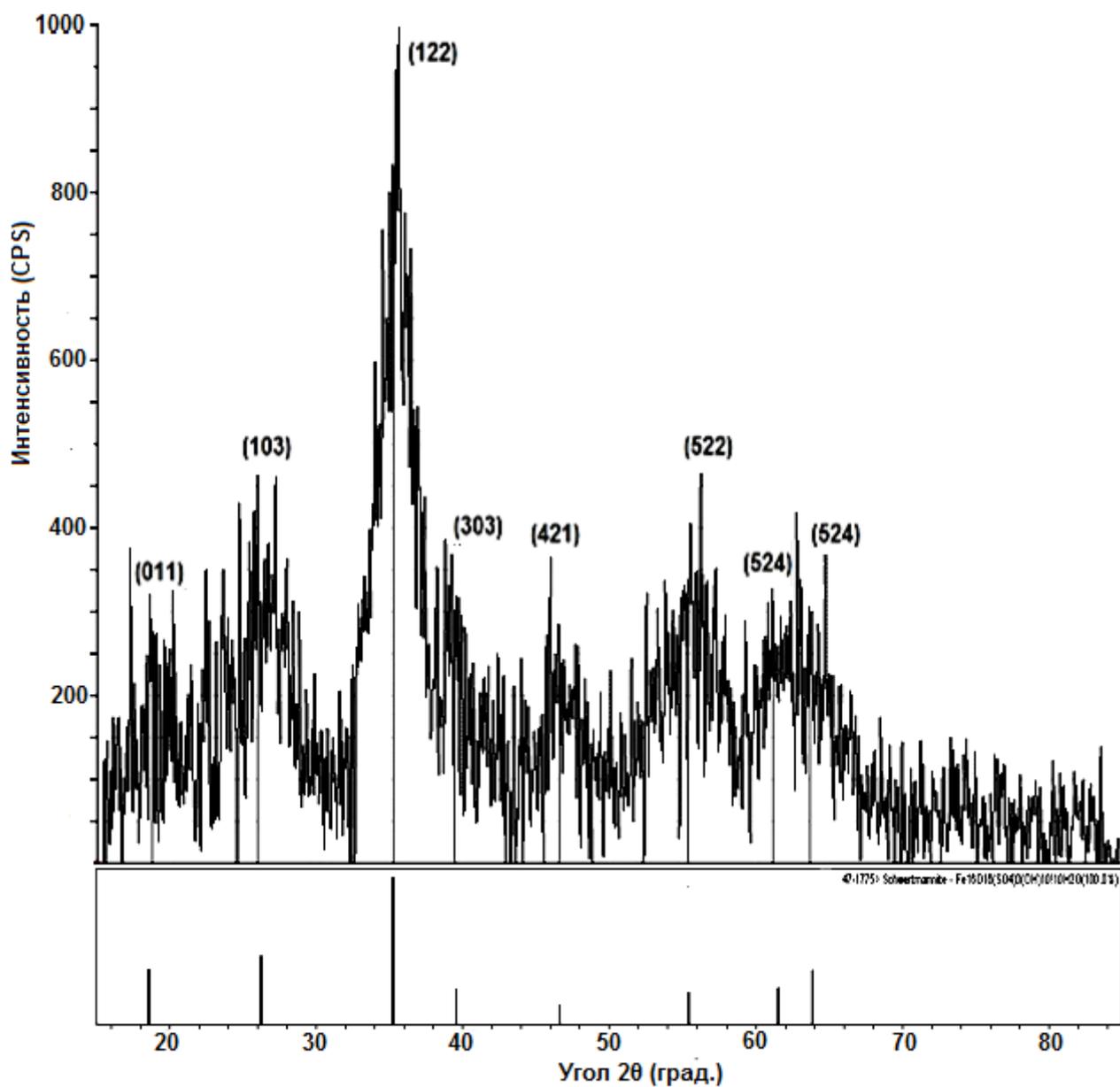


Рисунок 4.6 - Типичная рентгенограмма осадка швертманнитного типа и штрих-рентгенограмма швертманнита. Осадок образуется в системах с диапазоном концентраций хромового ангидрида от 200 до 400 г/л.

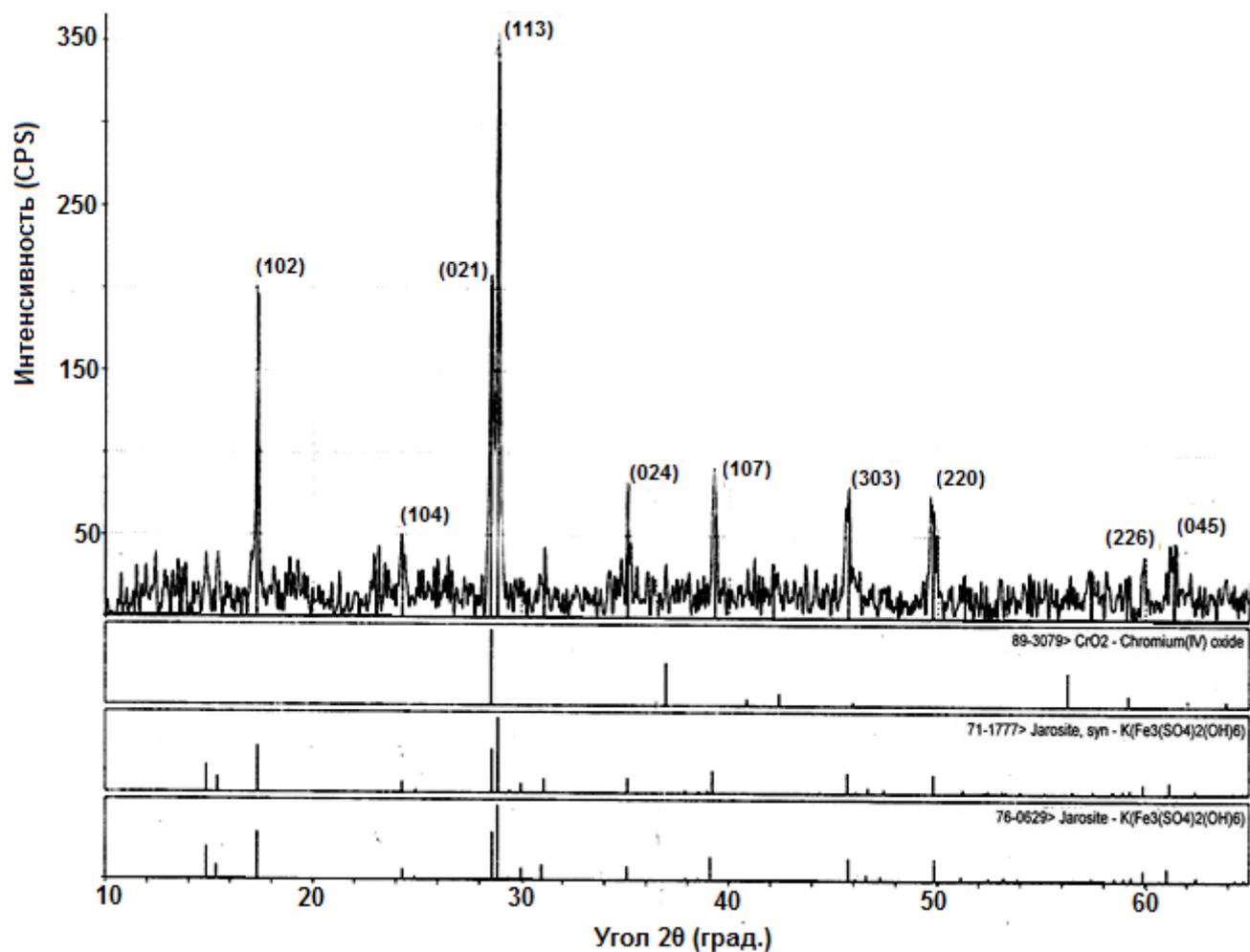


Рисунок 4.7 - Типичная рентгенограмма осадка гидрониумярозитного типа и штрих-рентгенограмма ярозита. Осадок образуется в системах с концентраций хромового ангидрида 400 г/л и выше.

Малое уширение дифракционных отражений, наблюдаемых на рентгенограммах осадков, содержащих гетит и гидрониумярозит, свидетельствует о достаточно высокой кристалличности этих фаз. В свою очередь высокое уширение дифракционных отражений швертманнита может быть объяснено большим количеством слабосвязанной воды, входящей в состав кристаллогидрата (10 молекул на 1 молекулу гидроксосульфата).

Рентгеновским анализом не было установлено присутствие в осадках других потенциально возможных кристаллических фаз: оксидов железа (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), а также оксидов, гидроксида хрома (Cr_3O_{21} , CrO_2 , Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и хромата железа (FeCr_2O_4). Следует отметить, что не исключена вероятность присутствия в осадке основного сульфата хрома(III) – $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2\text{O}_6\text{H}_7$, поскольку дифракционные отражения этого соединения практически совпадают с более интенсивными рефлексамии гидрониумярозита. Учитывая данные элементного анализа осадков, демонстрирующих относительно высокое содержание в них хрома, можно сделать вывод о его нахождении преимущественно в составе рентгеноаморфных фаз, а также в виде изоморфно замещенной примеси.

Весьма важным является подчеркнуть отличия в кристалличности полученного при использовании изучаемого метода утилизации Cr(VI) осадка с гетитным типом осадка для классического реагентного метода (рисунок 4.8). Рентгенограммы последнего отличаются большим уширением пиков дифракционных отражений и большой интенсивностью шумов, что говорит о преимущественно их аморфной природе, весьма низкой кристалличности и, как следствие, значительной обводненности и труднофильтруемости. Столь сильная разница в характере рентгенограмм осадков может быть объяснена далее, в рамках рассмотрения механизма реакций, лежащих в основе получения той или иной преимущественной формы осадка.

Несколько иная картина была получена при рентгенофазовом анализе отожденных при 600°C осадков. Так, в гидроксосульфатных типах осадков после отжига были найдены фазы: Fe_2O_3 (маггемит-Q и гематит), FeSO_4 , Fe_2SO_4 , Cr_2O_3 , CrO_3 . Следует обратить внимание на то, что в осадке присутствовало одновременно железо (II) и (III), хром (III) и (VI). В то же время в отоженных осадках гетитного типа были найдены лишь фазы Fe_2O_3 (маггемит-Q и гематит), что, однако, не исключает присутствия аморфных хромсодержащих фаз.

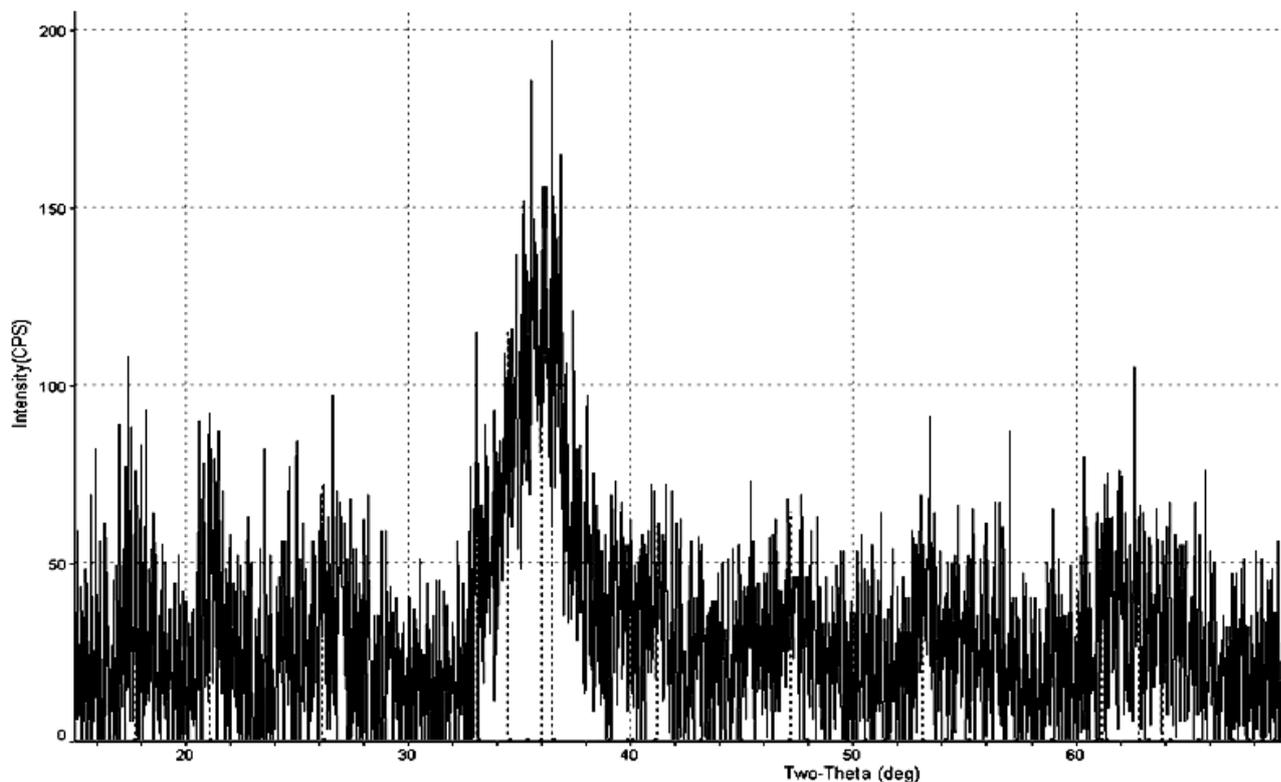


Рисунок 4.8 - Типичная рентгенограмма гальваношлама с преимущественным содержанием аморфного гетита в составе, полученного по классическому двухстадийному реагентному методу с использованием реагентов - восстановителей и реагентов - осадителей. Гальваношлам получен на станции реагентной очистки ОАО "Златоустовский часовой завод".

4.3 Морфология осадков в системе " CrO_3 - H_2SO_4 - стальная стружка"

Интересно проследить изменение микроструктуры и морфологии осадков, полученных с различным исходным содержанием Cr(VI) в изучаемой системе.

Как видно из рисунков 4.9-4.12 с увеличением концентрации хромового ангидрида в системе с 20 до 400 г/л размер и морфология частиц образовавшегося осадка постоянно эволюционирует. Так при исходных концентрациях в реакционной системе основных компонентов: 20 г/л CrO_3 , 6 мл/л H_2SO_4 , 800 г/л стальной стружки осадок формируется из достаточно однородных агломератов сферической формы с размерами частиц в пределах 500-700 нм и имеет весьма высокую удельную поверхность (рисунок 4.9). Далее размер первичных частиц несколько уменьшается, а степень их агрегатирования возрастает (рисунок 4.10). При исходной концентрации CrO_3 200 г/л размеры большинства частиц осадка возрастают до 10 мкм и более. Форма частиц, как видно, из рисунка 4.11 при этом неправильная и они склонны к огранке.

С увеличением содержания CrO_3 до 400 г/л и более осадок становится стекловидным и склонен к растрескиванию (рисунок 4.12).

Следует обратить внимание, что на морфологию осадков влияет лишь исходная концентрация хромового ангидрида. Анализ микрофотографий осадков, полученный при изменении концентрации серной кислоты и стальной стружки при неизменном содержании хромового ангидрида, показали их полную идентичность. Учитывая результаты исследований влияния состава реакционной системы на ход кинетических кривых и сопоставив их с влиянием условий реакции на морфологию полученных осадков можно сделать определенные выводы. Так, например, содержание стальной стружки в системе влияет на ход кинетических кривых в активной фазе и не влияет на морфологию получаемых осадков. Логично поэтому предположить, что исследуемые нами осадки, по всей видимости, окончательно формируются не в активной фазе, а на завершающих стадиях процесса.

Отметим рисунок 4.13, на котором показаны отличия в морфологии полученного нами осадка гетитного типа (а) и классического аморфного гальваношлама (б). Обращает на себя внимание разница в форме кластеров: у гетитного типа осадка она сферическая агрегатированная, крупнокристаллическая, а у гальваношлама - игольчатая, с размером зерна в 4-5 раз меньше.

После обобщения полученных данных нами была построена диаграмма состояния осадка в изучаемой системе (рис. 4.14) и здесь же приведена схема его эволюции в зависимости от исходной концентрации в растворе CrO_3 . Границы диаграммы весьма условны. Например, в системе, состоящей из 20 г/л хромового ангидрида, 1 мл/л концентрированной серной кислоты и 800 г/л стальной стружки осадка практически не образуется - незначительное его количество фиксируется лишь через 1 сутки. Учитывая, что диаграмма должна служить для подбора условий ведения процесса утилизации хромсодержащих стоков с использованием стальной стружки в реальных системах, считается, что в подобных условиях осадка не образуется.

На диаграмме показаны области существования условно крупно- и мелкокристаллических осадков с преобладанием гетитной структуры, а также осадков со структурой швертманнита и гидрониумярозита.

Области существования осадков не зависят от исходной концентрации стальной стружки в диапазоне 50-1100 для низко- и среднеконцентрированных систем и 400-1100

для высококонцентрированных систем. Полученные ранее в ходе выполнения работы данные позволяют предположить, что и при более высоком содержании стальной стружки области существования осадков существенно не изменятся.

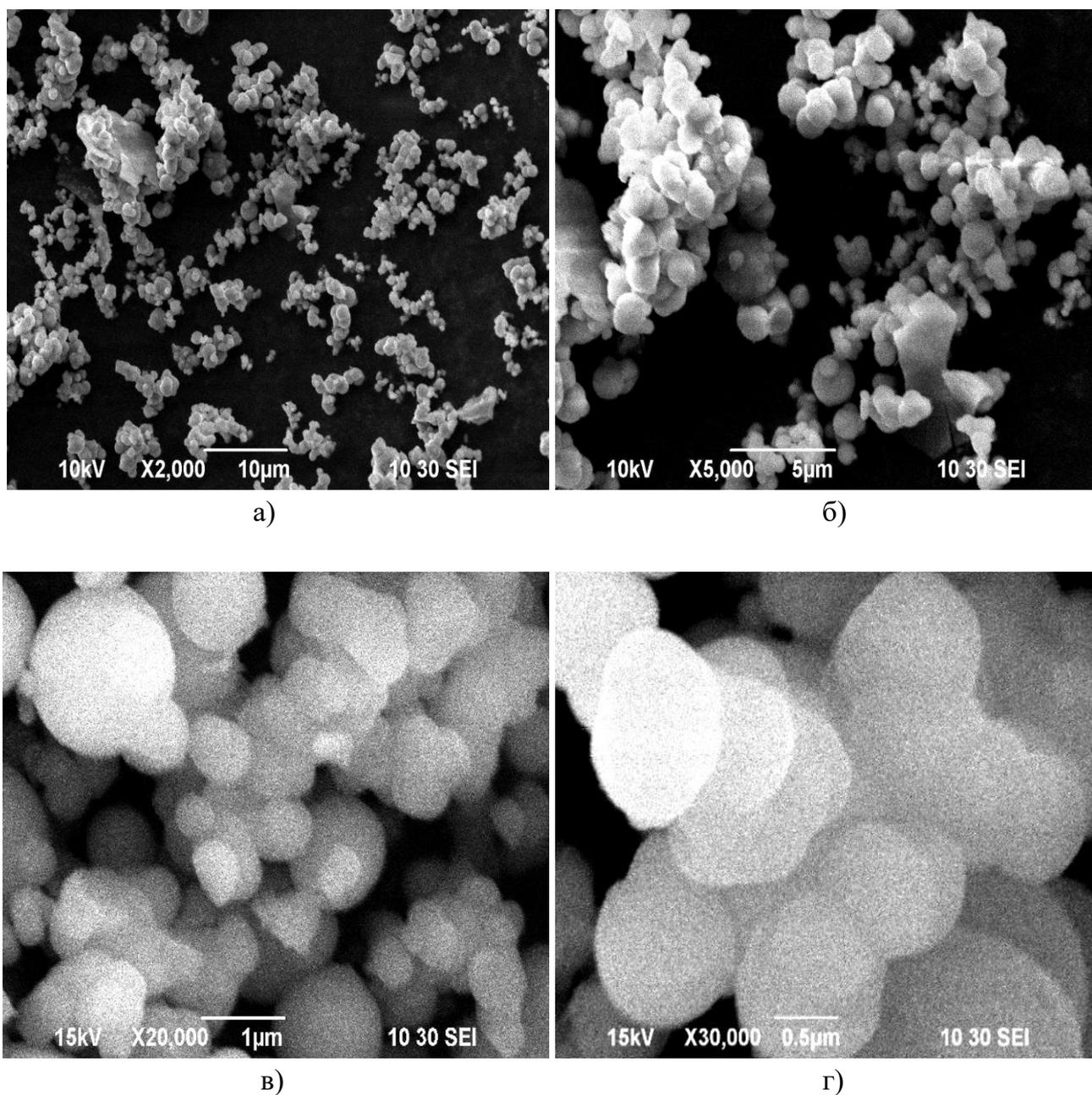
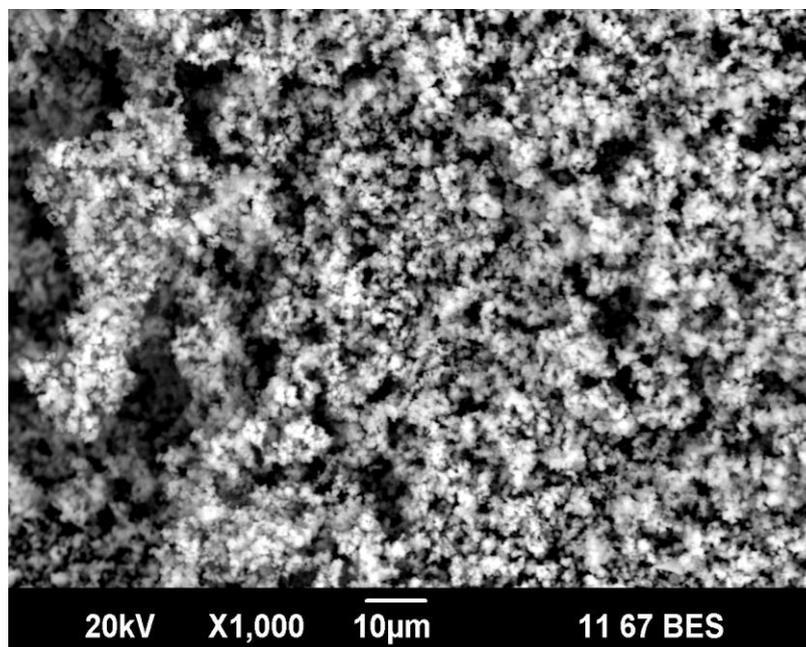
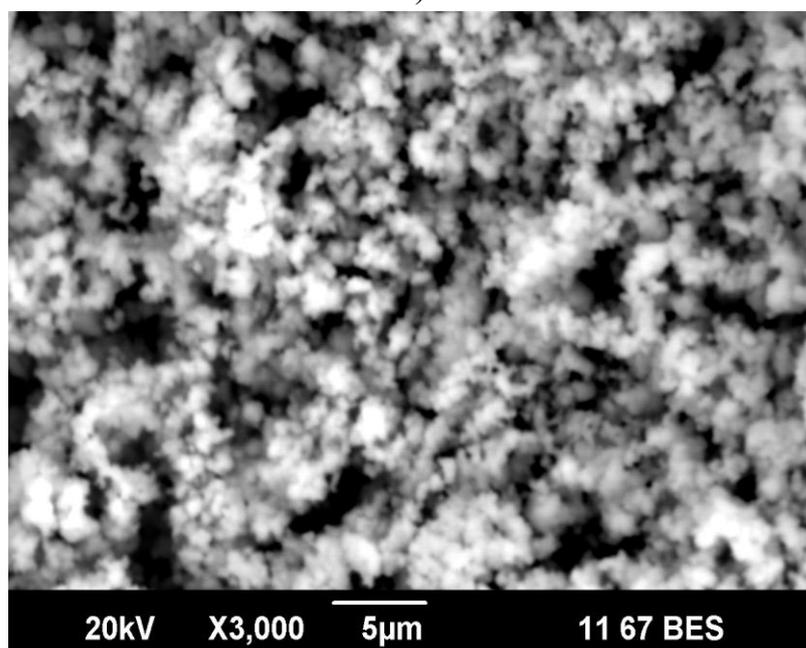


Рисунок 4.9 Микроизображения осадка гетитного типа, полученного в условиях “20 г/л хромового ангидрида, 6 мл/л концентрированной серной кислоты, 800 г/л стальной стружки”: а - x2000, б - x5000, в - x20000, г - x30000



а)



б)

Рисунок 4.10 Микроизображения осадка гетитного типа, полученного в условиях “100 г/л хромового ангидрида, 80 мл/л концентрированной серной кислоты, 800 г/л стальной стружки”: а - x1000, б - x3000.

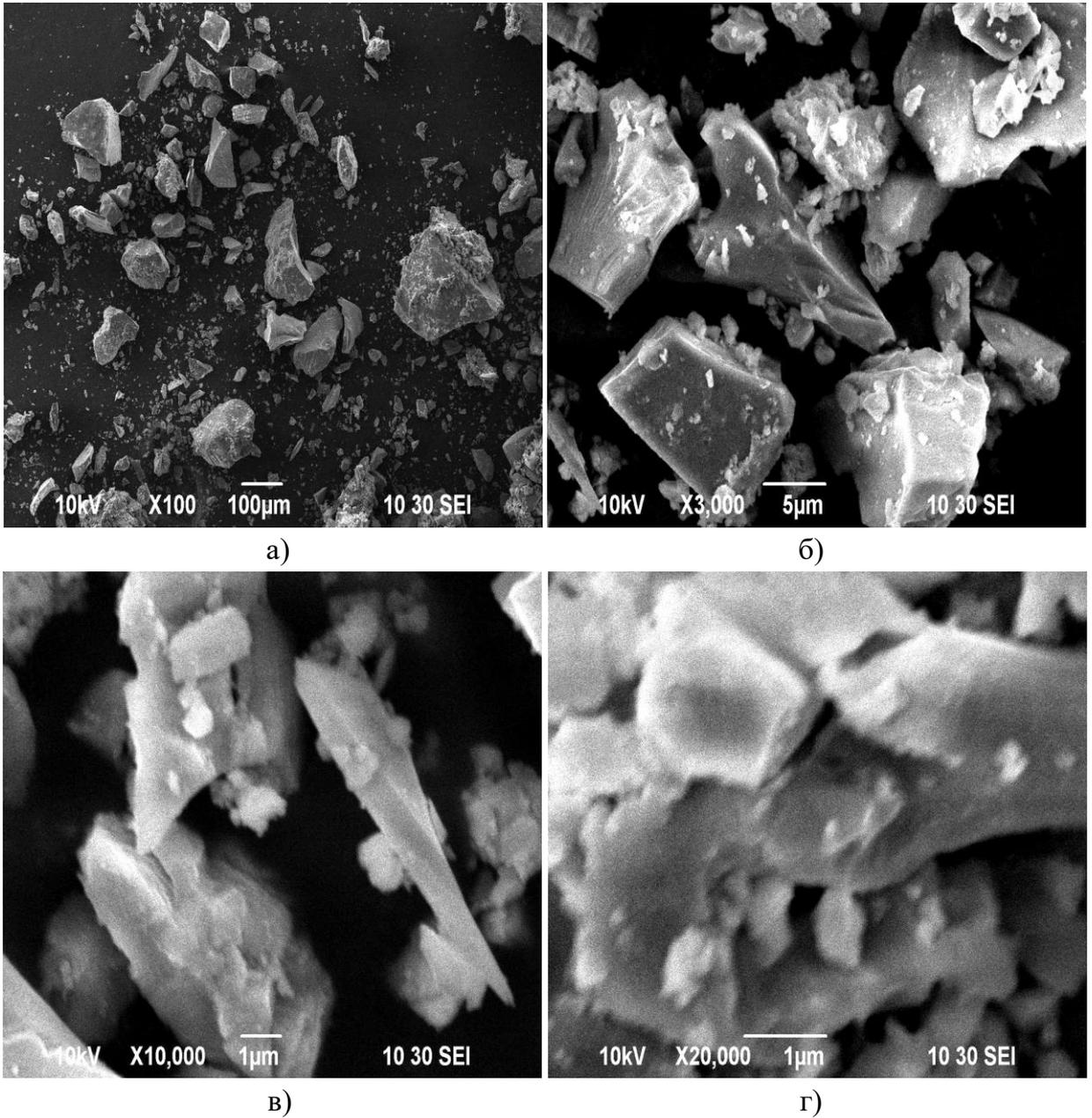
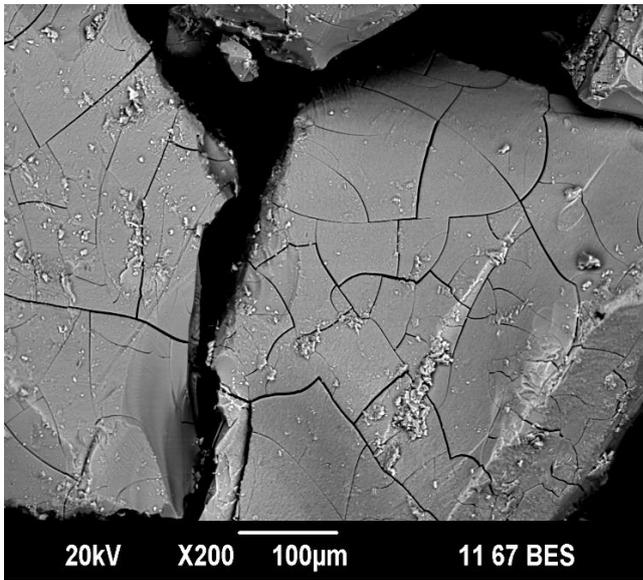
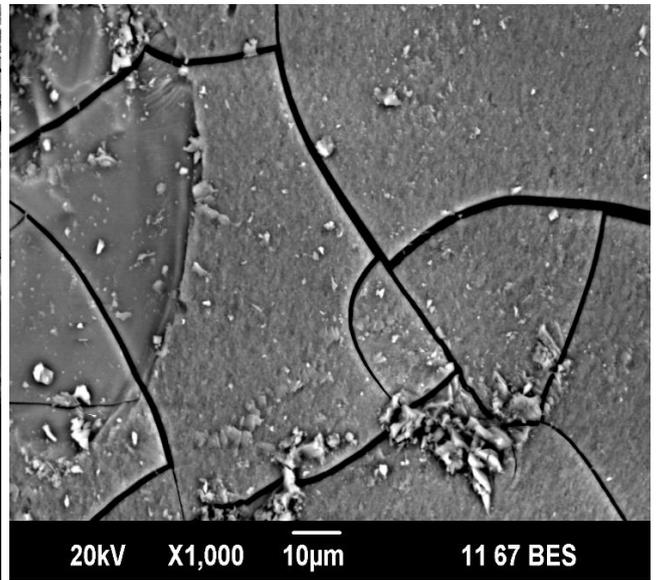


Рисунок 4.11 - Микроизображения осадка швертманнитного типа, полученного в системе “200 г/л хромового ангидрида, 80 мл/л концентрированной серной кислоты, 800 г/л стальной стружки” с увеличением: а - x100, б - x3000, в - x10000, г - x20000.

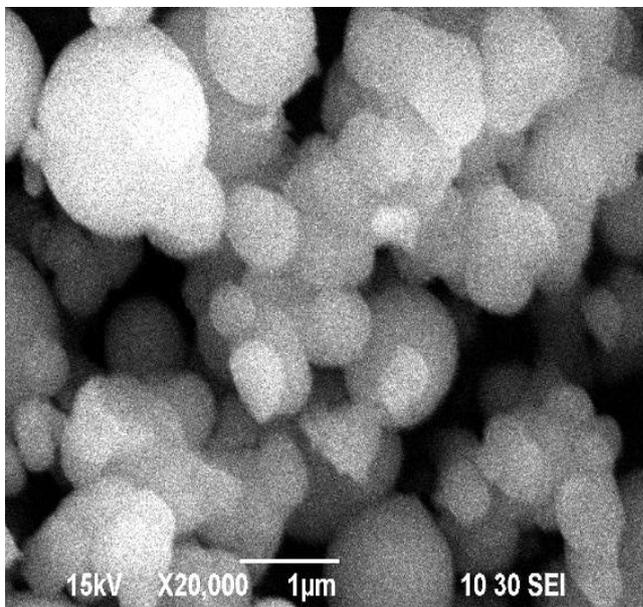


а)

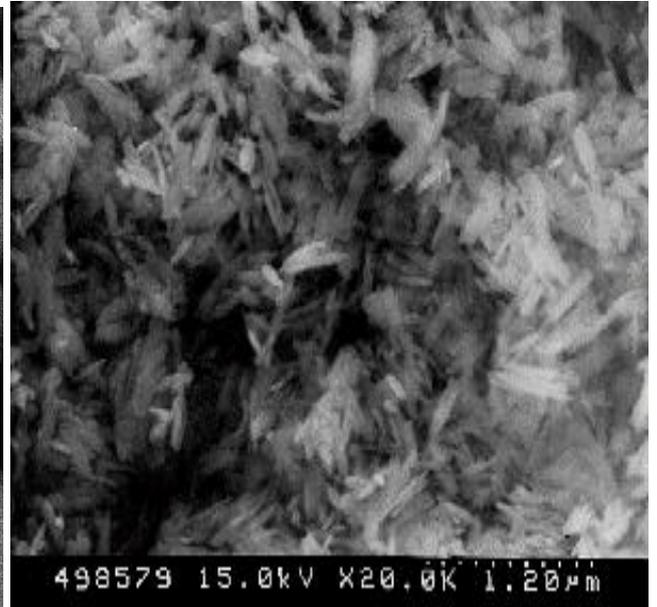


б)

Рисунок 4.12 - Микроизображения осадка гидрониярозитного типа, полученного в системе на основе 400 г/л хромового ангидрида. Увеличение x200 (а) и x1000 (б).



а)



б)

Рисунок 4.13 - Микроизображения осадка гетитного типа, полученного в системе “20 г/л хромового ангидрида, 6 мл/л концентрированной серной кислоты, 800 г/л стальной стружки” (а) и классического гальваношлама (б). Увеличение x20000

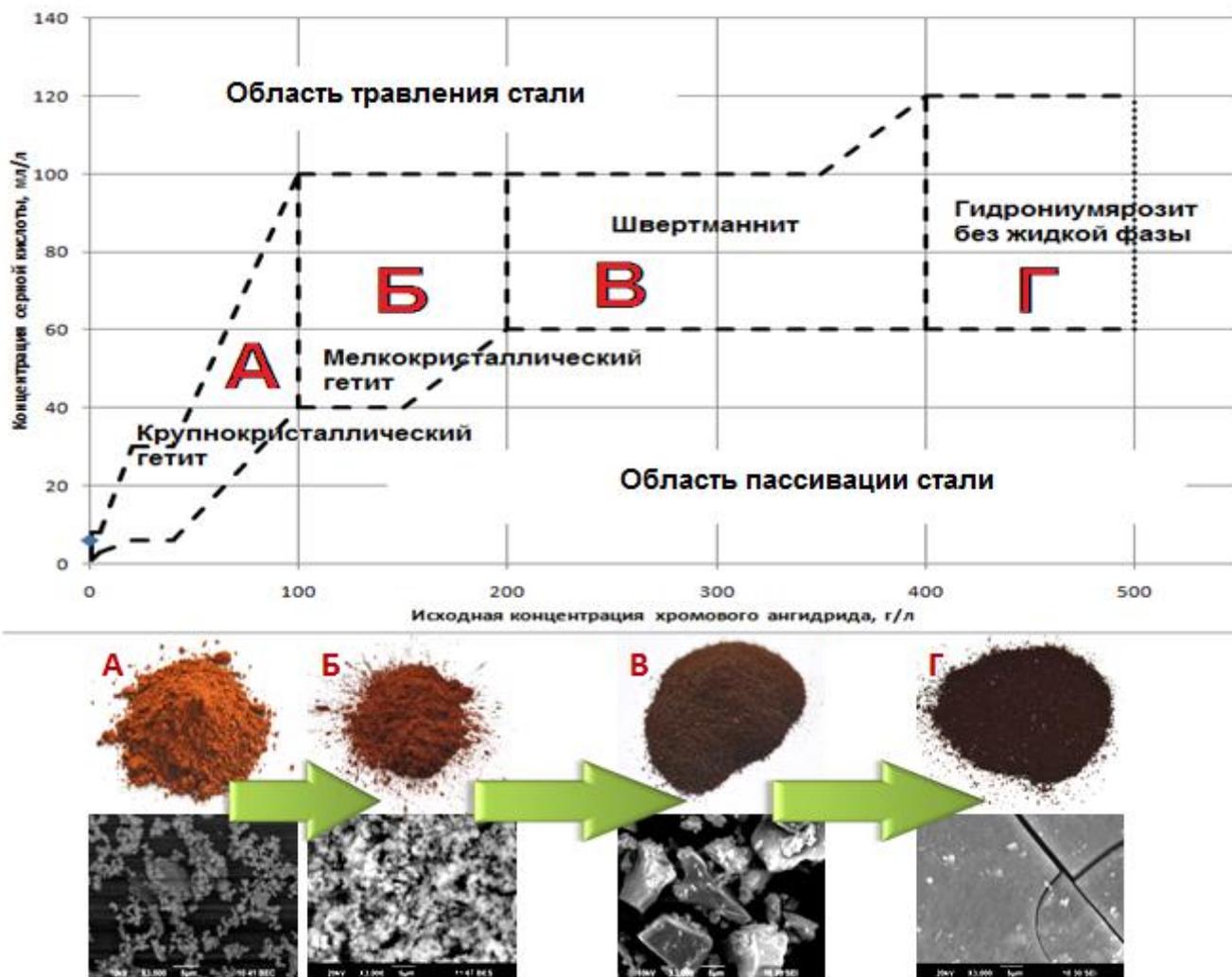


Рисунок 4.14 - Диаграмма изменения состава и морфологии осадков, полученных в системе "CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка" в зависимости от концентрации основных компонентов реакционной системы (электронно-микроскопические изображения при увеличении x3000).

4.4 Термографические исследования осадков, полученных в системах CrO_3 - H_2SO_4 - стальная стружка

Необходимость проведения термографических исследований обусловлена несколькими причинами. Во первых, представляло интерес изучение потери массы образцов при нагревании для оценки содержания воды, связанной со структурой осадков. Во вторых - важным было выявления термоэффектов в полученных осадках - идентификация их может дать дополнительную информацию о фазовом составе, учитывая невозможность определения в них ряда потенциально возможных рентгеноаморфных фаз.

На рисунках 4.15-4.16 представлены результаты дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) образцов осадков гетитного (крупно- и мелкокристаллического), швертманнитного и гидрониумярозитного типов.

В таблице 4.3 по результатам ДТА и ТГА приведены температуры, при которых были обнаружены термоэффекты, а также найденные значения энтальпии этих эффектов.

По данным термогравиметрического анализа (рисунок 4.15) удалось установить, что влажность осадков (по результатам потери массы при нагревании до 250°C) составила: крупнокристаллический осадок гетитного типа - 16.12 масс.%, мелкокристаллический осадок гетитного типа - 18.84 масс.%, осадок со структурой швертманнита - 12.14 масс.%, осадок со структурой гидрониумярозита 11.97 масс.%. Очевидно, что оксигидратный тип осадка несколько более обводнен, чем гидрокосульфатный. Причем крупнокристаллический осадок гетитного типа ожидаемо (на 2.72 масс.%) менее обводнен, чем мелкокристаллический, в то время как разница между обводненностью осадков со структурой швертманнита и гидрониумярозита составляла всего 0.17 масс.%.

В любом случае, обводненность полученных фаз значительно меньше, чем классического гальваношлама: влажность которого после отстойника 98-99,5%, после дальнейшего шламоуплотнителя (через 3-5 суток) - 95-97%, после обезвоживания (вакуум-фильтрации, фильтр-прессования, центрифугирования) - 65-85% [4].

Сравнительно низкое содержание в осадках слабосвязанной адсорбированной воды говорит об их компактности и хорошей фильтрационной способности. Ранее в пользу этого тезиса выступили результаты рентгенофазового анализа и электронно-

микроскопических исследований, которыми была подтверждена относительно высокая кристалличность этих осадков.

Интересным представлялось сравнить термоэффекты, возникающие при нагревании образцов до 600° С для различных типов осадков: оксигидратного (рис. 4.16) и гидроксосульфатного (рис. 4.17). Термограммы ДТА для оксигидратных осадков(рис. 4.16) характеризуется одним значительным эндотермическим эффектом при 145.06°С, который можно связать с превращением обводненного оксигидрата железа в его практически безводное состояние (удаление адсорбированной воды). Незначительные эндотермические эффекты при 558-587°С могут быть связаны с превращениями, характерными для гидроксида или гидроксосульфата хрома (III). Остальные слабовыраженные эффекты, вероятнее всего относятся к полиморфным превращениям оксида железа, а также не исключено отображение окислительного воздействия небольших примесных количеств кислорода в аргоне на сульфидные формы железа.

Значительно более сложны термограммы ДТА для гидроксосульфатных типов осадков (рис. 4.17). Они отличаются тремя эндотермическими эффектами при 125.12, 317.35, 581.44 °С и менее выраженным четвертым при 431.53 °С.

Отметим, что термограмма осадков со структурой гидрониумрозита дополняется рядом небольших термоэффектов, отсутствующих на термограмме осадков со структурой швертманнита. Очевидно, что первые три термоэффекта характеризуют разложение сложного гидроксосульфата до сульфатов и оксидов железа, небольшие эффекты до 581 °С - полиморфные превращения в них, а также возможный процесс окисления. Значительный эндотермический эффект при 581.44 °С, вероятнее всего, относится к образованию оксидов хрома.

Таблица 4.3

Выявленные в осадках термоэффекты и соответствующие им величины энтальпии.

Тип осадка	Выявленные термоэффекты, °С	Тип эффекта	Величина ΔН, Дж/г
Крупнокристаллический осадок со структурой гетита α-FeOOH (оксигидратный тип осадка)	145.06	Эндо-	131.96
	275.70	Эндо-	2.03
	376.65	Эндо-	3.37
	452.44	Эндо-	1.18
	503.06	Эндо-	1.19
	558.37	Экзо-	-7.66
	587.86	Эндо-	2.86
Мелкокристаллический осадок со структурой гетита α-FeOOH (оксигидратный тип осадка)	110.96	Эндо-	84.07
	281.90	Эндо-	11.69
	498.56	Эндо-	2.09
	537.25	Эндо-	1.97
	557.68	Экзо-	-7.10
	573.65	Эндо-	1.17
Осадок со структурой швертманнита Fe ₁₆ O ₁₆ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₀ *10 H ₂ O (гидрокосульфатный тип осадка)	125,12	Эндо-	143,83
	317,35	Эндо-	17,34
	431,53	Эндо-	9,42
	508,51	Эндо-	0,51
	557,58	Экзо-	-3,99
	576,93	Эндо-	18,02
Осадок со структурой гидрониумярозита (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (гидрокосульфатный тип осадка)	137,97	Эндо-	152,16
	324,51	Эндо-	24,62
	404,63	Эндо-	0,45
	433,46	Эндо-	3,31
	464,40	Эндо-	0,29
	495,65	Эндо-	0,87
	557,65	Экзо-	-3,76
	581,44	Эндо-	22,40

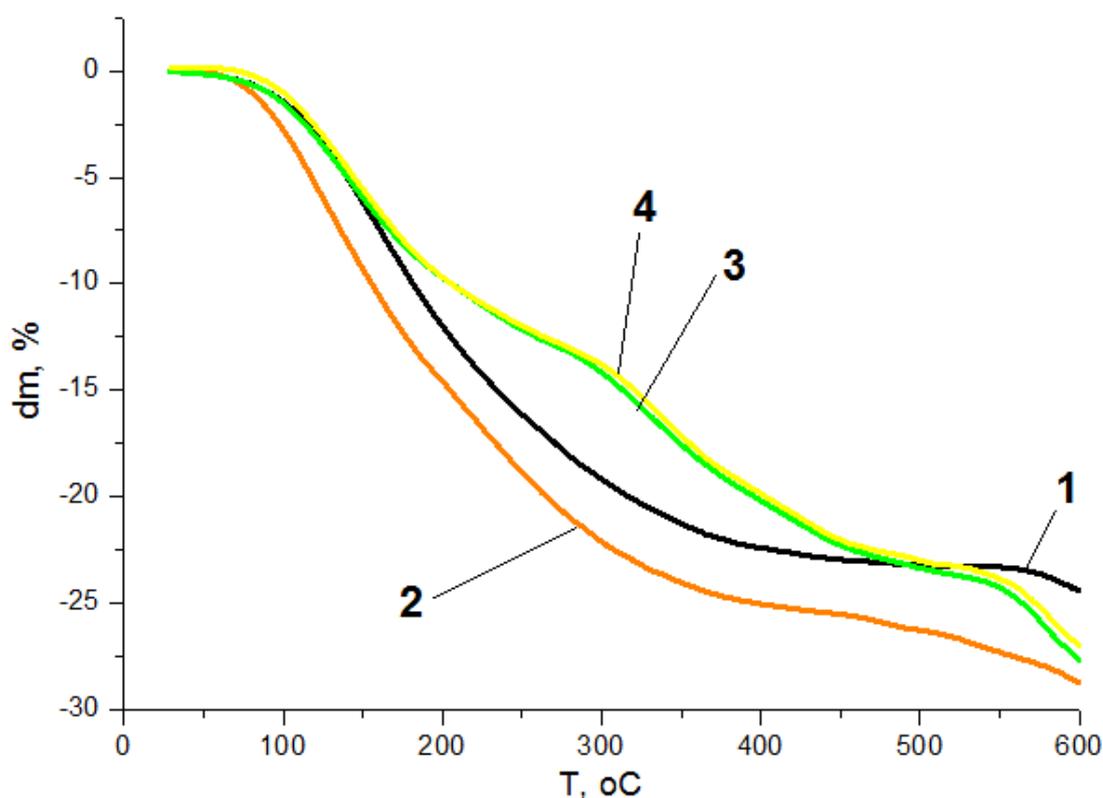


Рисунок 4.15 - Кривые потери массы ТГА для образцов осадков различного типа: 1 - крупнокристаллического гетита, 2 - мелкокристаллического гетита, 3 - швертманнита, 4 - гидрониумярозита.

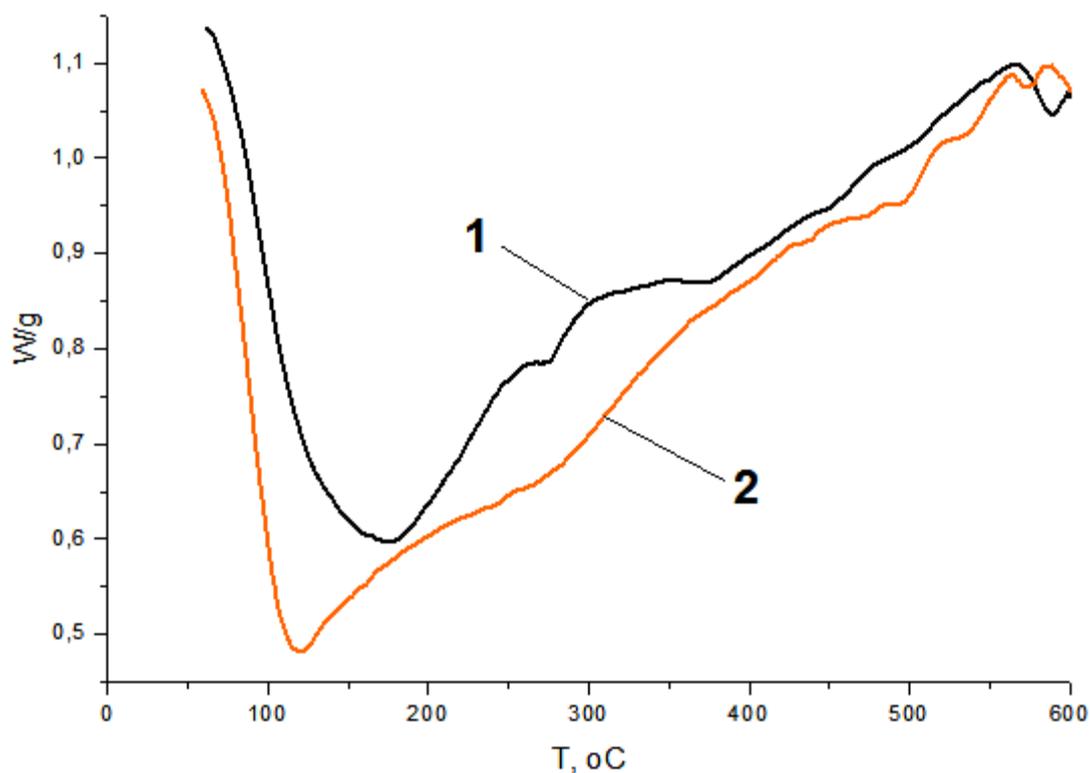


Рисунок 4.16 - Кривые ДТА образцов осадков с преобладанием гетитной структуры: 1 - крупнокристаллического, 2 - мелкокристаллического.

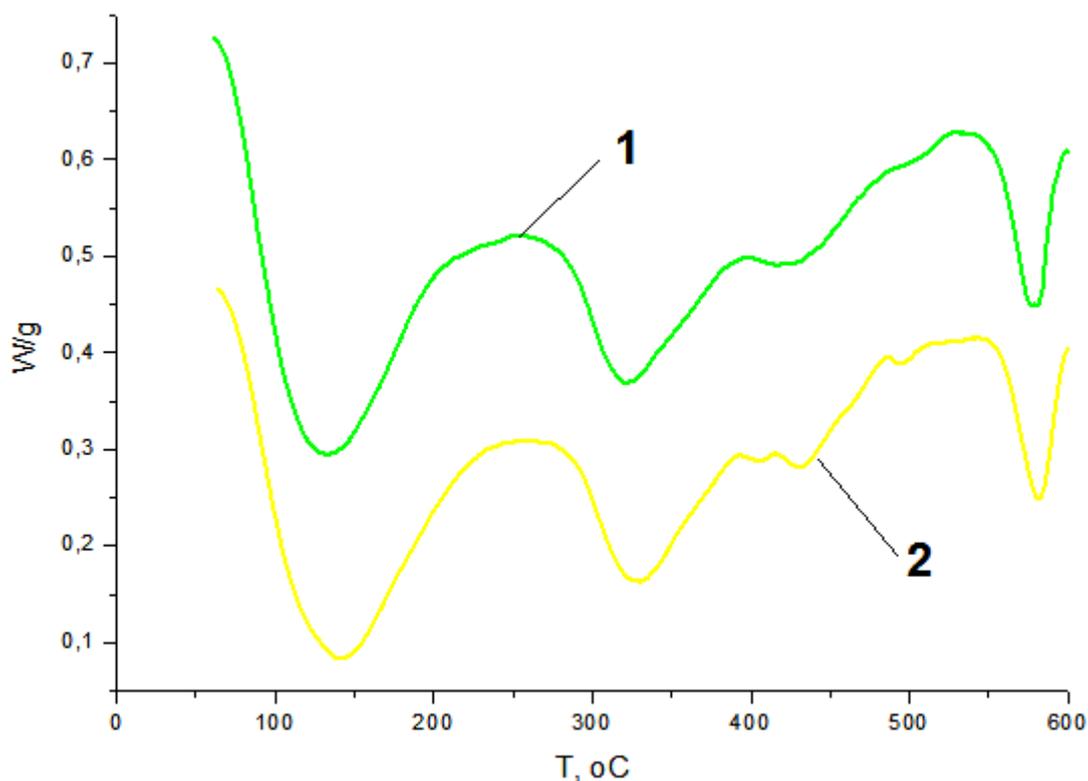


Рисунок 4.17 - Кривые ДТА образцов осадков с преобладанием структуры: 1 - швертманнита, 2 - гидрониумярозита.

4.5 Механизм фазообразования в системе “CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка” и природа концентрационных колебаний хрома (VI) в растворе

Природа фазообразования в исследуемых системах и природа колебательных процессов в них тесно связаны. Для установления механизма фазообразования в исследуемой системе были проанализированы некоторые химические реакции, которые в изучаемых системах достаточно очевидны.

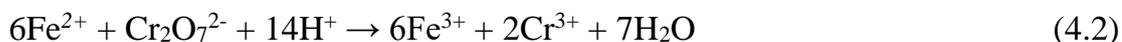
Начальный этап – гетерогенная реакция окисления металлического железа серной кислотой:



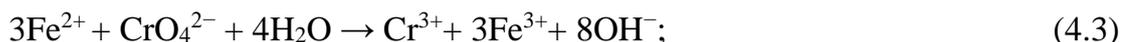
Образующиеся по реакции (4.1) ионы двухвалентного железа, исходя из своего редокс-потенциала (φ), способны восстанавливать шестивалентный хром, окисляясь до трехвалентного состояния. Кроме того, железо в дальнейшем может участвовать в образовании гидроксидных и гидросульфатных соединений-матриц, в которые за счет адсорбции может включаться хром в шестивалентной форме.

Так как доля ионных форм CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ зависит от pH раствора, то эффективность и кинетические характеристики процесса восстановления хрома(VI) определяются кислотностью среды и описываются следующими общеизвестными реакциями:

- в кислой среде:



- в слабокислой или нейтральной среде:



- в нейтральной среде процесс может протекать также с участием коллоидной формы образующегося гидроксида железа (II):



Взаимодействие трехвалентного железа с хромат-ионами, в свою очередь, может приводить к образованию малорастворимого хромата железа(III):



Согласно [156] зависимости окислительно-восстановительных потенциалов φ для базовых реакций в системе от величины pH при условии единичных концентраций ионных форм хрома и железа имеют вид:



Из приведенных уравнений следует, что окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ практически не зависит от pH до величины ~ 3.2 , а при больших значениях резко снижается вследствие процесса гидролиза ионов Fe^{3+} . Восстановление хрома(VI) все же достаточно полно происходит и при $\text{pH} \geq 4.0$. Однако при этом резко ухудшаются кинетические характеристики гетерогенного процесса растворения металлической стружки. Последнее обусловлено значительным снижением кислотности среды.

Учитывая колебательный характер содержания в растворе Cr(VI), была проведена оценка вероятности протекания обратной окислительно-восстановительной реакции $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{VI})$ в исследуемой системе (возможный ОВ-механизм колебаний).

Известно, что в кислой среде окисление соединений хрома(III) вероятно только в азотнокислых растворах узким кругом окислителей таких как, хлораты, броматы, перманганаты и висмутаты, причем окисление идет до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В остальных случаях (в том числе в исследуемой системе) анализ редокс-потенциалов присутствующих веществ позволяет заключить, что окисление хрома(III) в практически невозможно, или требует создания особых условий.

Другой причиной выявленных концентрационных колебаний хрома в системе являются, судя по всему, протекающие процессы фазообразования на межфазной границе стальная стружка-раствор, способствующие возникновению цикличности процесса пассивация-депассивация (ПД-механизм колебаний). Его следует считать более вероятным и поэтому рассмотрим подробнее.

В исследуемой системе железо может мигрировать между дисперсионной средой, где оно находится в форме Fe^{2+} , и осадками, где оно фиксируется преимущественно в трехвалентном состоянии. При этом в области локального повышения pH вблизи поверхности стальной стружки будет происходить образование промежуточных гидроксосульфатных фаз, в которых железо может находиться в обеих валентных формах, при этом будет наблюдаться частичная пассивация стали образующимися на ее поверхности фазами. Такие фазы метастабильны, обладают высокой активностью и постепенно переходят в оксигидроксиды железа и ферригидрит. Учитывая современных исследований, нельзя исключить локального образования сравнительно недавно открытых метастабильных соединений фойгеритной природы (GreenRust), имеющих структуру слоевых двойных гидроксидов железа (СДГ) [156]. В сульфатных растворах их состав в общем виде можно представить как $\text{Fe}^{\text{II}}_y\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_{3x+2y-2z}(\text{SO}_4)_z$. Заметим, что в составе осадков, подвергнутых термообработке, действительно было обнаружено двух- и трехвалентное железо, а также оксид хрома. Кроме этого, сложность полученных термограмм гидроксосульфатных типов осадков (швертманнита и гидрониумярозита) со множеством эндотермических эффектов говорит о постепенном разложении сложных соединений с образованием ряда простых и последующих их полиморфных превращениях.

Приведем некоторые сведения, касающиеся фойгеритов. Фойгеритные структуры типа Fe(II)-Fe(III)-СДГ играют важную роль в природе с точки зрения участия в них хрома [157 - 160].

Проблема восстановления хроматов СДГ рассматривалась в работах [161 - 164]. Однако, механизм взаимодействия структур GreenRust и ионных форм Cr(VI) до настоящего момента остается не до конца изученным.

Восстановление хроматов при совместном осаждении с Fe(OH)₃ и GreenRust (при ограниченном доступе кислорода или его отсутствии) изучено в работе [164,165]. Продуктом восстановления в этом случае является твердый раствор Fe_xCr_{1-x}(OH)₃. [166,167]. Реакция осаждения может быть представлена уравнением [167]:



Взаимодействие синтезированных структур GR(SO₄²⁻) и GR(Cl⁻) с раствором бихромата калия приводит к быстрому и полному восстановлению Cr(VI) до Cr(III) [168].

Для определения роли анионного состава СДГ в процессе восстановления хроматов в [166] были приведены кинетические исследования в водных суспензиях GR(SO₄²⁻), GR(Cl⁻) и GR(CO₃²⁻). Окислительно-восстановительный процесс авторы проводили в избытке кислорода при заданной температуре и определенных значениях pH. Скорость восстановления контролировали по концентрации C_{Fe(II)} и фазовым переходам в структуре СДГ. По результатам работы было установлено, что по интенсивности восстановления Cr(VI) СДГ образуют ряд: GR(Cl⁻) > GR(CO₃²⁻) > GR(SO₄²⁻). Основные продукты окисления Fe(II)-Fe(III)-СДГ - магнетит Fe₃O₄. Фазообразовательный процесс происходит в две стадии - формирование железо-кислородного ядра, например Fe₃O₄ и восстановление Cr(VI) на его поверхности.

Анализ восстановительных свойств Fe(OH)₂, и GR(SO₄²⁻) синтетического и природного происхождения приведены в работе [156].

Кинетические зависимости восстановления хроматов Fe(II)-Fe(III)-СДГ при значении pH = 7 приведены в работе [168]. В общем виде реакция восстановления описывается выражением:

$$d[\text{Cr(VI)}]/dt = -k[\text{Cr(VI)}]\{\text{GR}\} \quad (4.11)$$

Порядок реакции контролируется C_{Fe(II)}, удельной площадью поверхности (включая межслоевое пространство) и типом СДГ. По масс-балансу GR(Cl⁻) быстрее восстанавливает Cr(VI) по сравнению с GR(CO₃²⁻) и GR(SO₄²⁻). В ходе фазовых трансформаций Cr(III) замещает Fe(III) в структуре магнетита Fe₃O₄. Молярное

содержание Fe(III) в конечном продукте реакции $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ составляет от 17 до 68 масс. %.

В работе [170] на примере системы $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-}) [\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{OH}_{12}][4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_3^{2-}]$ было установлено, что степень восстановления Cr(VI) пропорциональна удельной площади поверхности фазы и значению pH дисперсионной среды. Изменение соотношения площади GR и $C_{\text{Cr(VI)}}$ меняет порядок реакции из-за нехватки доступных катионов Fe(II): при низких концентрациях Cr(VI) он соответствует первому, а при высоких - отклоняется от первого и приближается к нулевому порядку. Влияние pH в диапазоне 5.0 – 9.0 незначительно [171].

Кинетические ограничения восстановления Cr(VI) магнетитом Fe_3O_4 авторы работы [172] связывают с образованием на его поверхности смешанных оксигидроксидов Fe(III)/Cr(III), которые не способствуют движению электронов вдоль границы раздела дисперсная фаза/дисперсионная среда. Механизм взаимодействия в системе, по мнению авторов работы [173] связан с адсорбцией на поверхности $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ слоя Cr(III), нарастание которого приводит к пассивации поверхности и затуханию процесса восстановления. Количество слоев Cr(III) зависит от молярных концентраций Fe(II) в структуре решетки, Cr(VI) и других компонентов на поверхности дисперсной фазы.

Авторами работы [174] предложен механизм связывания хрома. Он включает в себя поверхностные реакции между аннонами Cr(VI) в растворе и редокс-парой Fe(II)/Fe(III) на поверхности, а также учитывает вхождение Cr(III) в структуру образующегося магнетита.

Обширной работой, посвященной систематизации сведений по фойгеритам, в том числе содержащим хром, является [156]. Согласно [156] первая стадия образования СДГ связана с частичным окислением Fe^{2+} за счет реакции гидролиза и включением ионов Fe^{3+} в плохо закристаллизованную структуру ферригидрита $(\text{FeO})_5(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ферригидрит быстро реагирует с катионами Fe^{2+} и трансформируется в слоевую структуру ромбоэдрической сингонии СДГ (GreenRust). Вторая стадия процесса связана с образованием частиц лепидокрокита $\gamma\text{-Fe}(\text{OOH})$.

В хромсодержащей водной среде CrO_4^{2-} -ионы могут замещать сульфат-ионы в структуре СДГ с последующим восстановлением в них Cr(VI) и образованием в межслойном пространстве на поверхности раздела фаз слабо растворимых

хромсодержащих агрегатов, в которых хром может находиться также в обеих основных валентных формах. По нашему мнению, в исследуемой системе будет происходить образование и непрерывная эволюция слоевых двойных гидроксидов состава $\text{Fe}^{\text{II}}_y\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_{3x+2y-2z}(\text{CrO}_4)_z$ с формированием в качестве конечного продукта хромсодержащего гетита. Конечным продуктом фазообразования может выступить $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$. Согласно данным [156] идентифицирован ряд промежуточных кристаллических фаз, способных образоваться в хроматсодержащих растворах $\text{Cr(VI)}-\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от pH среды. Так, при $\text{pH} = 1.5-2.5$ выявлена фаза FeOHCrO_4 , имеющая $\text{PP} = 22.50 \pm 0.07$, а при $\text{pH} = 2.5-3.5$ установлено образование соединения $\text{FeOHCrO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$. В соответствии с представлениями авторов [156] механизм связывания Cr(VI) включает в себя реакцию между CrO_4^{2-} -ионом и редокс-парой Fe(II)/Fe(III) на межфазной поверхности, а также учитывает вхождение восстановленного до трехвалентного состояния хрома в СДГ структуру.

Учитывая вышеизложенное, еще раз подчеркнем, что в приповерхностных слоях стальной стружки из-за локального повышения pH может происходить образование малорастворимых гидроксосульфатных соединений, вызывающих частичную пассивацию стали, в дальнейшем эволюционирующих в СДГ-структуры. Этой эволюции способствует тот факт, что под слоем частично пассивирующей сталь осадка происходит накопление железа (II), в то время как в объеме раствора железо преимущественно находится в окисленной трехвалентной форме. Логично предположить, что под слоем осадка железа (II) может накопиться больше, чем его окисленной формы, что является неременным условием для образования СДГ, наряду с формированием ферригидрита. Полученные СДГ соединения будут содержать одновременно хром и железо в различных валентных состояниях. Образование СДГ структур может приводить к быстрой и полной пассивации ими поверхности стальной стружки и фактическому затуханию процесса восстановления Cr(VI) .

В то же время непрекращающийся процесс взаимодействия стружки с сернокислой средой, сопровождающийся обильным газообразованием и накоплением под слоем осадка газообразных продуктов, в первую очередь водорода по реакции (4.1), будет приводить к периодическому "сбрасыванию" образовавшихся хромсодержащих гидроксидных фаз в объем реакционной смеси, приводя к депассивации поверхности стружки. Являясь на первой стадии процесса фазообразования структурами

коагуляционного типа, слоистые гидроксиды легко разрушаются в объеме раствора, имеющем более высокий уровень кислотности. Разложение этих фаз в объеме раствора будет способствовать высвобождению хромат-ионов и соответствующему периодическому повышению их концентрации, что и было выявлено при проведении кинетических исследований.

Ранее нами было отмечено, что непосредственно в объеме СДГ также может происходить восстановление хроматов. По этой причине при разложении хромсодержащих СДГ в исследуемых системах высвобождается не все количество изначально поглощенных хроматов, а несколько меньшее. При этом в объем раствора может быть перенесен и трехвалентный хром. Отсюда легко объяснить симбатный повышению содержания Cr(VI) характер концентрационных колебаний Cr(III) в растворе. Однако, учитывая его более низкое содержание в слоистых гидроксидах на начальной стадии их формирования, диапазон концентрационных колебаний Cr(III) будет значительно меньшим.

Образующиеся в качестве конечного продукта осадки будут постепенно трансформироваться в относительно устойчивые в этой среде структуры типа гетита, швертманнита, гидрониумярозита, что будет являться заключительной стадией процесса. Эти фазы к тому же могут активно сорбировать хром, в результате чего раствор будет доочищаться от хрома даже после прекращения колебательного процесса восстановления, что также подтверждается полученными в настоящей работе кинетическими исследованиями.

Думаем, что нельзя полностью исключить и окислительно-восстановительную природу концентрационных колебаний хрома, однако это требует более глубокого изучения процессов в системе.

Таким образом, ключевыми моментами наиболее вероятного механизма фазообразования и концентрационных колебаний в исследуемой системе, являются:

- образование в определенных условиях вблизи поверхности стальной стружки соединений фойгеритного типа(СДГ), в структуру которые способно входить железо в степени окисления (II) и (III), а также хромат-ионы и трехвалентный хром;
- периодический “сброс” образовавшихся железо-хромсодержащих соединений в объем раствора выделяющимися газообразными продуктами травления стали;

- разложение железо-хромсодержащих соединений в объеме раствора с высвобождением хромат-анионов, катионов хрома и железосодержащих продуктов;
- сорбция хрома образовавшимися оксигидратными или гидрокосульфатными фазами.

Обратим внимание, что в отличие от классического реагентного метода, где аморфные соединения с гетитной структурой образуются при прямом взаимодействии железа (III) и щелочного агента, гетит в предложенном нами механизме концентрационных колебаний образуется при разложении СДГ, чем обуславливается их структурные отличия. В объеме раствора при этом имеет место более кислая среда, что подтверждается экспериментально, в результате чего может происходить лишь образование зародышей новой фазы, рост же кристаллитов затруднен. По ходу процесса рН среды за счет расходования кислоты повышается, и образовавшиеся кристаллиты начинают расти с определенной текстурой. Например, из сопоставления интенсивностей дифракционных отражений на рентгенограммах осадков со структурой гетита со штрих-рентгенограммами монокристаллов видно, что полученные гетитные фазы высокотекстурированы.

Следует заметить, что в реакционной системе возможно, как прямое разложение фойгеритной структуры СДГс образованием гетита, швертманнита или гидрониумярозита, так и преобразование ее в зависимости от условий и температуры в объеме раствора в гидрокосульфаты. Так, при высокой исходной концентрации хромового ангидрида реакция образования или разложения фойгеритных структур становится сильно экзотермичной. Повышение температуры в условиях низких значений рН, окислительной среды и присутствия зародышей оксигидратных фаз создает условия для появления гидрокосульфатных фаз - швертманнита и гидрониумярозита.

Характер кинетических кривых для шести и трехвалентного хрома свидетельствует о том, что для полного извлечения хрома из раствора необходимо выдерживать определенное соотношение между концентрацией Cr(VI), железом и серной кислотой на протяжении всего процесса. В противном случае в определенный момент времени произойдет либо прекращение процесса восстановления за счет пассивации железа (снижение кислотности среды), либо процесс утилизации Cr(VI) вырождается в обычное травление стальной стружки серной кислотой с образованием

растворимых сульфатов железа и хрома (относительный избыток кислоты). В последнем случае будет наблюдаться значительное повышение концентрации трехвалентного хрома в растворе до граммовых значений, но твердой фазы образовываться не будет.

На рисунке 4.18 представлено графическое отображение стадий колебательного процесса на кинетической кривой по хрому (VI) в системе “20 г/л CrO₃ - 6 мл/л H₂SO₄ - 800 г/л стальная стружка”.

В рамках предложенного механизма, кроме объяснения природы концентрационных колебаний хрома в растворе и причин формирования той или иной фазы осадка, объясняется еще ряд фактов, выявленных в ходе исследования.

1. Необходимость выдержки определенного соотношения “хромовый ангидрид/стальная стружка” объясняется требованием поддержания *частичной* пассивации железа. Частичная пассивация железа способствует образованию в приповерхностных слоях стальной стружки СДГ структур фойгеритного типа. При изменении соотношения частичная пассивация либо переходит в полную, в результате чего прекращается основная реакция травления железа с выделением водорода, либо она исключается и образования СДГ структур не происходит.

2. Влияние температуры на процесс утилизации Cr(VI) проявляться двояко: ускорение химических реакций, в первую очередь - травления стружки, с одной стороны, и пассивации стружки с другой, способствующий образованию того или иного по составу осадка с определенной сорбционной активностью к хрому. Например, известно, что с ростом температуры наряду с оксигидратными формами могут стабилизироваться также гидросульфатные формы железосодержащих осадков. Ускорение травления стальной стружки приведет к ускорению реакции выделения водорода и, таким образом, поверхность стружки будет чаще освобождаться от осадка. В то же время, на освободившейся поверхности будет быстрее наступать частичная пассивация и цикл “пассивация-депассивация”, в итоге, будет повторяться чаще. Это приведет к увеличению числа концентрационных “скачков” хрома и уменьшению их амплитуды. Главное, рост температуры приведет к увеличению степени извлечения хрома из раствора за счет ускорения реакции его восстановления.

3. Концентрация стальной стружки определяющим образом влияет на количество образующихся ионов двухвалентного железа, что свою очередь в значительной мере сказывается на процессе образования слоистых структур фойгеритного типа. В связи с

этим наблюдается столь сильная зависимость кинетики процесса в исследуемых системах от содержания в них стальной стружки.

4. Причины влияния примесей на ход кинетических кривых в исследуемых системах различны. Так хлориды являются известными депассиваторами металлов и способны к специфической адсорбции на оксигидратных формах железа, вызывая их стабилизацию. Например, присутствие в системе хлоридов способствует стабилизации акаганеита вместо гетита. В то же время, эффект частичной пассивации поверхности стальной стружки является ключевым в механизме возникновения концентрационных колебаний.

Влияние фторидов проявляется в своеобразном усечении “скачка” концентрации Cr(VI) в системе - вместо полного цикла “пассивация-депассивация” проявляется плато пассивации стружки. Фториды, будучи более слабыми депассиваторами, не способны полностью нивелировать колебательный цикл. Другим возможным видом их воздействия может быть образование определенного состава оксигидратного осадка, который экранирует поверхностный слой стружки при повышении значений pH раствора.

4.6 Выводы по главе

1. Установлено, что при определенном соотношении в растворе содержания Cr(VI), серной кислоты и стальной стружки выпадает компактный осадок с высокими фильтрационными свойствами. Цвет его с повышением концентрации CrO₃ в системе изменяется от светло-коричневого до черного.

2. По результатам элементного анализа осадков, полученных из низко- и среднеконцентрированных по хрому систем с содержанием CrO₃ 1-100 г/л установлено, что в среднем в них содержится: до 21 масс.% хрома, 60 масс.% железа, 6 масс.% серы, 13 масс.% кислорода. С ростом исходной концентрации хрома в системе его содержание в осадке увеличивается до 30 масс.%, при этом содержание железа монотонно снижается.

3. Рентгеновский анализ, образующихся в системе “CrO₃ - серная кислота - стальная стружка” осадков показал, что при исходной концентрации CrO₃ 0,25-200 г/л осадки преимущественно обладают структурой гетита α-FeOOH, в диапазоне концентрации CrO₃ 200-400 г/л имеют структуру швертманнита Fe₁₆O₁₆(SO₄)₃(OH)₁₀·10H₂O, при концентрации CrO₃ 400 г/л и более преобладающей

становится структура гидрониумярозита $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Эволюция состава осадков с ростом исходной концентрации CrO_3 в реакционной системе идет от оксигидратных к образованию гидрокосульфатных форм железа. Малые уширения дифракционных отражений, наблюдаемых на рентгенограммах осадков со структурой гетита и гидрониумярозита, свидетельствуют об их относительно высокой кристалличности.

4. Анализ микроизображений осадков показал, что определяющим фактором, влияющим на их морфологию, является исходная концентрация CrO_3 . При его концентрации от 0,25 до 100 г/л осадок сформирован сферическими агломератами с размерами ячеек 500-700 нм, При исходной концентрации CrO_3 200 г/л осадок формируется кристаллами неправильной формы с просматриваемой огранкой. При концентрации хромового ангидрида 400 г/л и более осадок образуется путем кристаллизации всей реакционной массы и имеет стекловидную структуру.

5. По результатам структурно-фазовых исследований построена диаграмма состояния и эволюции железо-хромсодержащих осадков в системе “ CrO_3 - серная кислота - стальная стружка” в зависимости от условий.

6. Термографическими исследованиями показано, что нагрев оксигидратных осадков сопровождается одним сильным эндотермическим эффектом при 111- 145°C, а нагрев гидрокосульфатных типов тремя последовательными эндотермическими эффектами при 125-138°, 317-324° и 577-581°C. По результатам ТГА содержание воды в осадках в зависимости от его типа не превышает 12 - 19 масс %.

7. Предложен механизм фазообразования в системе “ CrO_3 - серная кислота - стальная стружка”, объясняющий причины возникновения в ней концентрационных колебаний трех- и шестивалентного хрома и стабилизации той или иной формы железо-хромсодержащих фаз. В качестве основной причины возникновения концентрационных колебаний предложено считать образование слоистых двойных гидроксидов фойгеритной структуры в приповерхностных к стружке слоях и связанных с их участием периодических поверхностных процессов “пассивация-депассивация”.

Глава 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАЛЬНОЙ СТРУЖКИ

5.1 Влияние условий проведения процесса в системе “CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка” на степень извлечения хрома (VI) из раствора

Практически важным было оценить эффективность извлечения хрома из модельных растворов с использованием стальной стружки. Оценка степени извлечения хрома проводилась как в начальном периоде процесса (к 150 минуте), так и на конечной стадии (через 1-3 суток). Такая градация по продолжительности объясняется тем, что в первые 150 минут происходит наибольшее снижение концентрации шестивалентного хрома в растворе (обычно степень извлечения на этом этапе была не менее 85%), а на протяжении последующих 1-3 суток имеет место доочистка раствора за счет продолжающихся различных физико-химических превращений.

Кроме этого, важно было оценить возможность утилизации отработанных растворов травления стали. Отметим, что и стальная стружка и отработанные растворы травления стали - отходы многих механообрабатывающих и гальванических производств на машиностроительных предприятиях, поэтому объединение их в одном технологическом процессе обезвреживания хромосодержащих стоков позволило бы решить сразу две экологические проблемы практически без дополнительных экономических затрат.

Итак, рассмотрим влияние исходных концентраций компонентов и температуры на степень извлечения хрома в системе "CrO₃ - серная кислота - стальная стружка" в течение первых 150 минут протекания процесса обезвреживания.

Исходная концентрация CrO₃ влияет на степень извлечения хрома нелинейно в концентрационном диапазоне 0,25-100 г/л, что показано на рисунке 5.1 (исходный раствор содержал 6 мл/л серной кислоты и 800 г/л стальной стружки). При исходной концентрации хромового ангидрида 5 - 10 г/л степень извлечения металла находится в диапазоне 86,2 - 94,3%.

С ростом исходной концентрации CrO₃ в растворе от 100 до 400 г/л (рисунок 5.2) при начальном содержании 80 мл/л серной кислоты и 800 г/л стальной стружки степень извлечения хрома возрастает в среднем до 97,38%, демонстрируя снижение концентрации хрома в 38,5 раза.

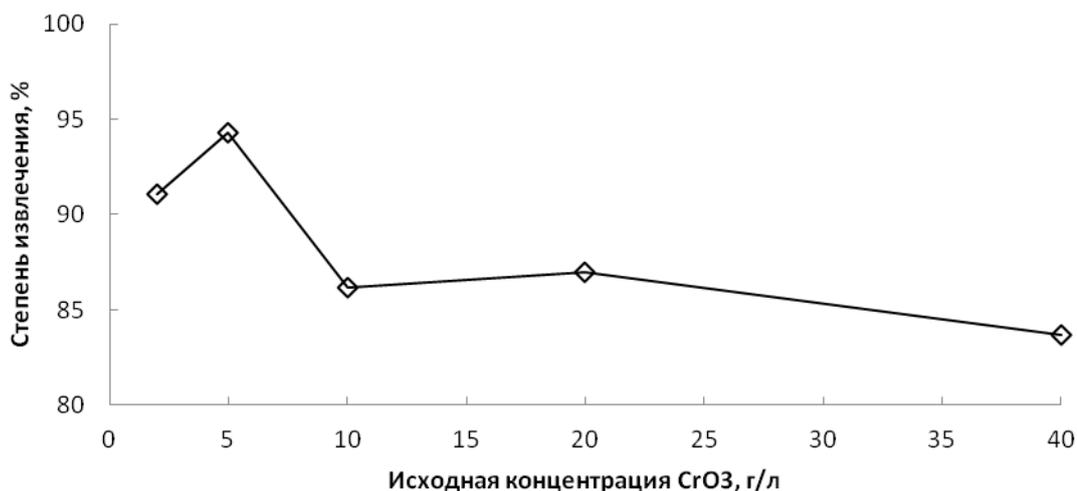


Рисунок 5.1 - Зависимость степени извлечения хрома в течение первых 150 минут процесса утилизации в системе “CrO₃ - серная кислота - стальная стружка” от исходной концентрации CrO₃. Начальное содержание H₂SO₄конц - 6 мл/л, стальной стружки - 800 г/л.

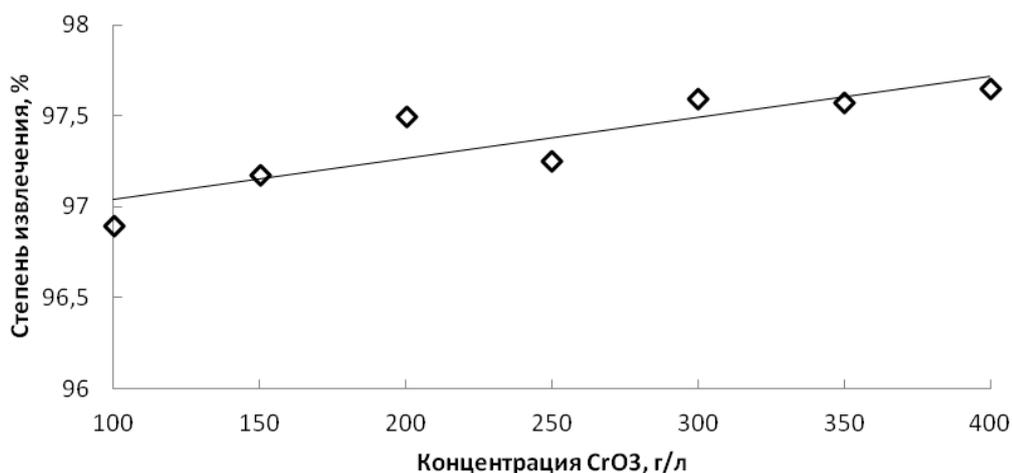


Рисунок 5.2 - Зависимость степени извлечения хрома в течение первых 150 минут процесса утилизации в системе “CrO₃ - серная кислота - стальная стружка” от исходной концентрации CrO₃. Начальное содержание H₂SO₄конц - 80 мл/л, стальной стружки - 800 г/л.

Учитывая, что наиболее активный осадок образуется в первые 10 минут процесса, а затем начинается процесс сорбции им хрома, можно попытаться объяснить увеличение отношения "исходная/конечная концентрация хрома" при переходе от низко- и среднеконцентрированных систем к высококонцентрированным образованием различных типов осадка. При концентрации CrO₃ в системе до 100 г/л, по результатам ранее описанных структурных исследований, выпадает осадок со структурой гетита, отличающийся достаточно развитой удельной поверхностью, а при увеличении

концентрации CrO_3 выше 200 г/л образуются гидроксосульфатные формы соединений железа. Следует предположить, что эти осадки обладают более высокой сорбционной способностью к хромю, чем крупнокристаллическая фаза гетита из низко- и среднеконцентрированных систем.

Обратимся к влиянию содержания серной кислоты в системе на степень извлечения хрома. На рисунках 5.3 - 5.4 показаны зависимости степени извлечения хрома от исходной концентрации серной кислоты в низко-, средне- и высококонцентрированных системах.

Детальное рассмотрение зависимостей показывает, что концентрация серной кислоты в низко- и среднеконцентрированных системах практически не сказывается на степени извлечения хрома в системах с исходным содержанием CrO_3 0,25-200 г/л. Величина степени извлечения здесь в среднем составляет 84,6%, однако концентрация хрома в низко- и среднеконцентрированных системах падает примерно в 7,64 раз, а в высококонцентрированных - в 36 раз.

На рисунке 5.3 показана типичная зависимость для низко- и среднеконцентрированных систем. Вспомним, что исследуемая реакция протекает лишь при определенном соотношении CrO_3 и серной кислоты. Следовательно, можно говорить о влиянии серной кислоты в этих системах на термодинамическую вероятность протекания процесса при практическом отсутствии такого влияния на кинетику в определенном интервале концентраций. Найденные выше величины эффективной константы скорости процесса подтверждают это.

Влияние серной кислоты на ход кинетических кривых становится более заметным при концентрациях CrO_3 200 г/л (рисунок 5.4). Здесь вначале наблюдается пропорциональная линейная зависимость увеличения степени извлечения хрома с ростом исходной концентрации серной кислоты, однако затем она сглаживается, превращаясь в плато.

Влияние содержания стальной стружки на степень извлечения хрома в рамках одной концентрационной группы растворов приведено на рисунках 5.5-5.7. Как видно из рисунков, с увеличением содержания стружки наблюдается слабый монотонный характер роста степени извлечения шестивалентного хрома. Так, если в низкоконцентрированной системе (рисунок 5.5) степень его извлечения составляет около 83,7%, то в высококонцентрированных растворах (исходная концентрация CrO_3 -

200 г/л) этот параметр увеличивается (рисунок 5.8), приближаясь к 97,5% со снижением при этом концентрации хрома в 40,7 раз.

Особенно сильное влияние на эффективность извлечения хрома имеет температура в средне- и высококонцентрированных системах (рисунок 5.8).

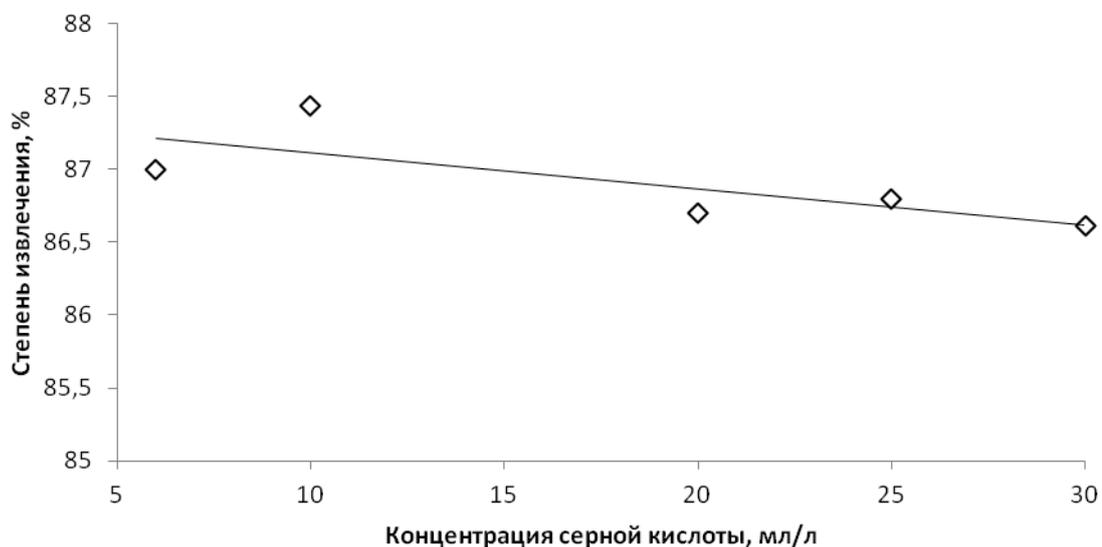


Рисунок 5.3 - Зависимость степени извлечения хрома в течение первых 150 минут процесса в системе “CrO₃ - серная кислота - стальная стружка” от исходного содержания H₂SO₄конц. Начальное содержание CrO₃ - 20 г/л, стальной стружки 800 г/л.

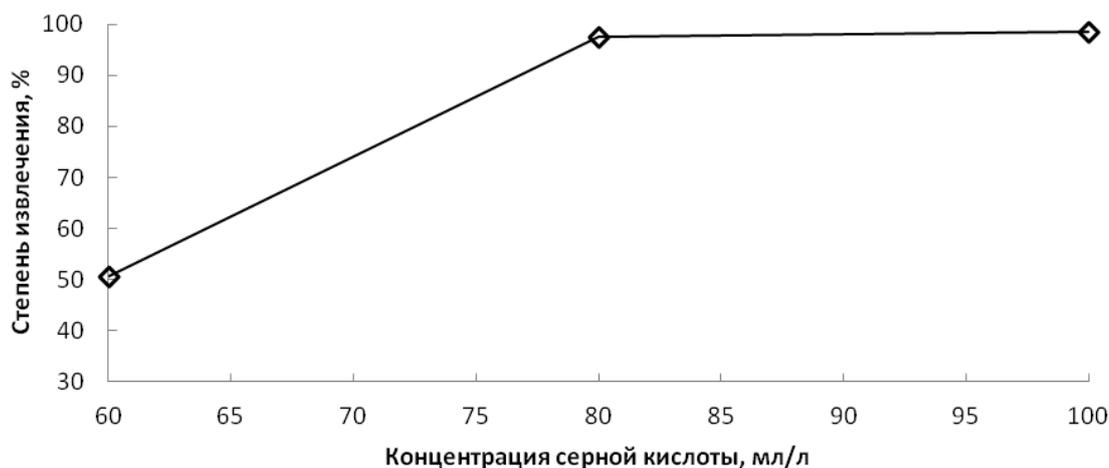


Рисунок 5.4 - Зависимость степени извлечения хрома в течение первых 150 минут процесса в системе “CrO₃ - серная кислота - стальная стружка” от исходного содержания H₂SO₄конц. Начальное содержание CrO₃ - 200 г/л, стальной стружки 800 г/л.

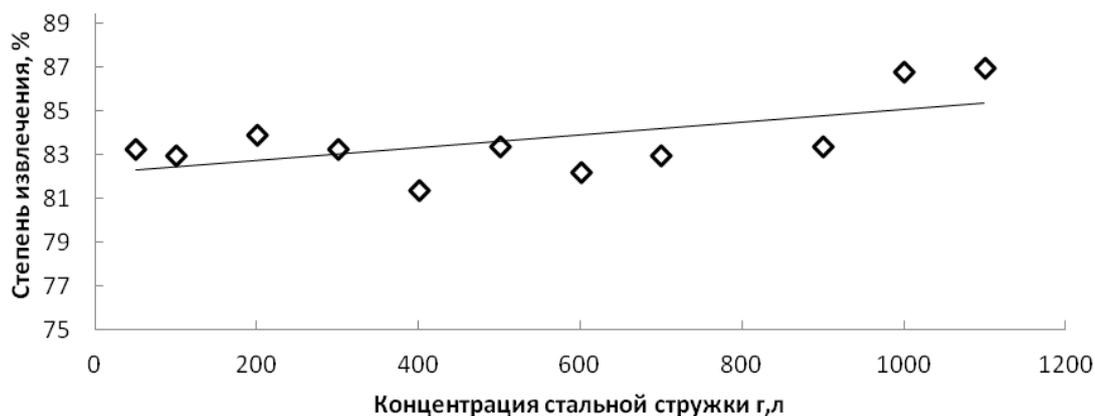


Рисунок 5.5 - Зависимость степени извлечения хрома в течение первых 150 минут процесса в системе "CrO₃ - серная кислота - стальная стружка" от исходного содержания стальной стружки. Начальное содержание H₂SO_{4конц} - 6 мл/л, CrO₃ - 1 г/л.

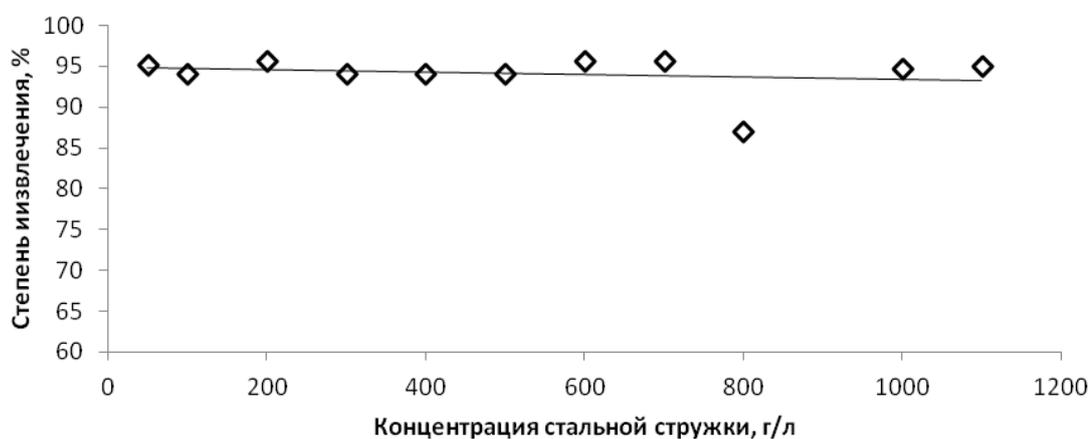


Рисунок 5.6 - Зависимость степени извлечения хрома в течение первых 150 минут процесса в системе "CrO₃ - серная кислота - стальная стружка" от исходного содержания стальной стружки. Начальное содержание H₂SO_{4конц} - 6 мл/л, CrO₃ - 20 г/л.

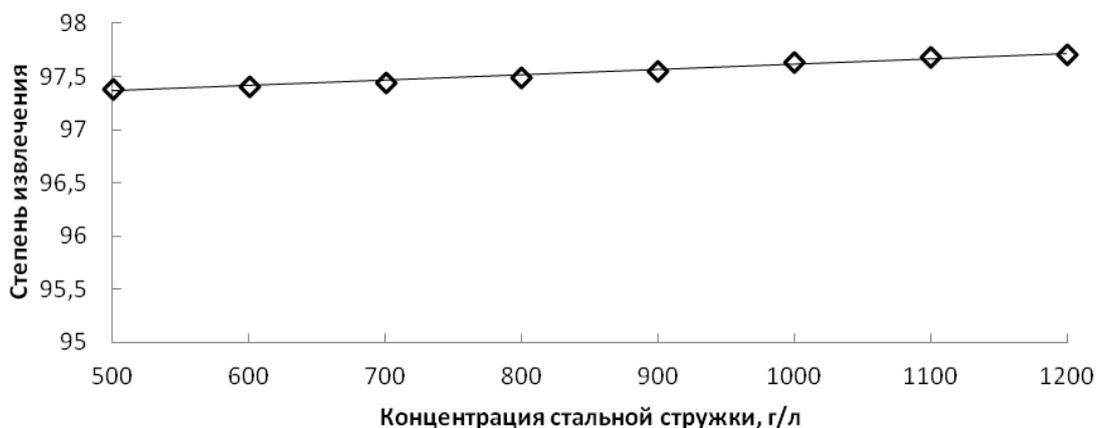


Рисунок 5.7 - Зависимость степени извлечения хрома в течение первых 150 минут процесса в системе "CrO₃ - серная кислота - стальная стружка" от исходного содержания стальной стружки. Содержание H₂SO_{4конц} - 80 мл/л, CrO₃ - 200 г/л.

Можно заметить на рисунке 5.8, что снижение концентрации хрома в течение первых 150 минут процесса при 343 К может достигать 600 и более раз. Отметим, что в высококонцентрированных по хромю системах обсуждаемую зависимость можно проследить лишь до 313 К из-за высокой экзотермичности процесса при дальнейшем увеличении температуры.

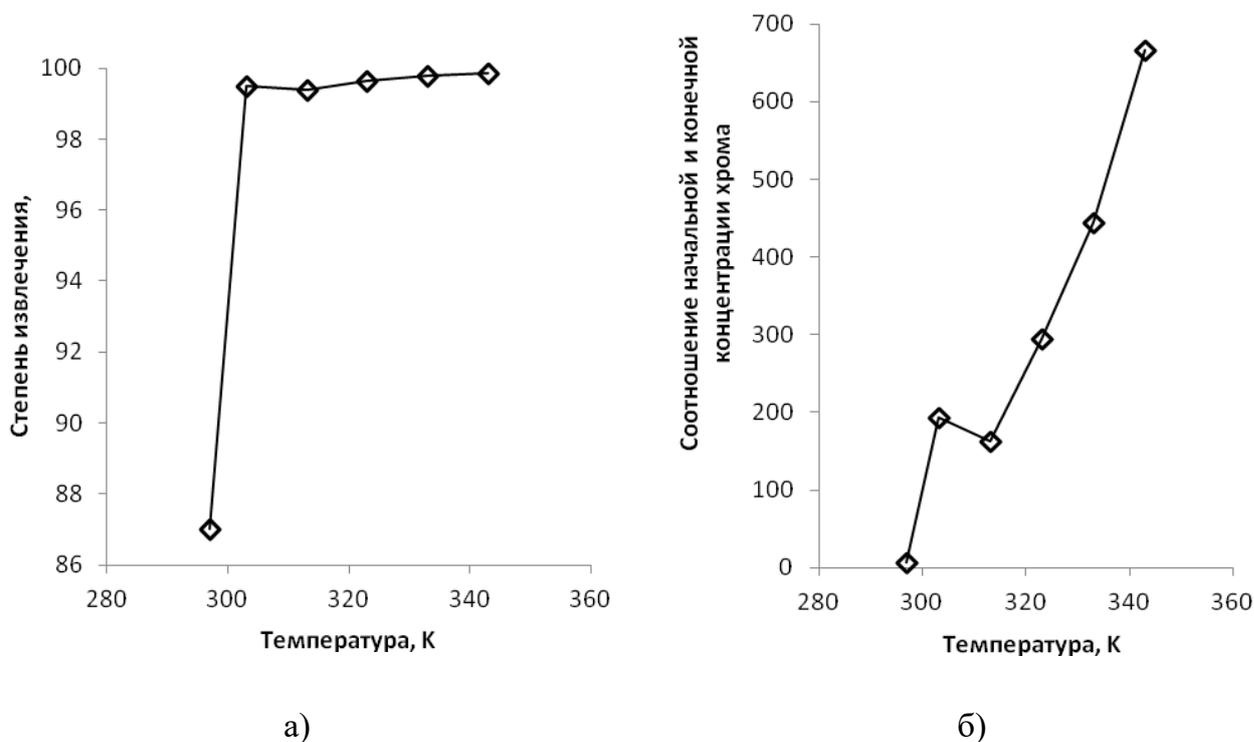


Рисунок 5.8 - Зависимость степени извлечения хрома (А) и соотношения "исходная/конечная концентрация хрома" в системе "CrO₃ - серная кислота - стальная стружка" от температуры в течение первых 150 минут процесса. Начальное содержание CrO₃ - 20 г/л, H₂SO₄конц - 6 мл/л, стальной стружки 800 г/л.

Значительно интереснее выглядят зависимости степени извлечения хрома от параметров системы "CrO₃ - серная кислота - стальная стружка" при ведении процесса в течение 1-3 суток. Результаты оценки остаточных концентраций хрома в растворе приведены в таблицах 5.1-5.3. При этом фиксируется остаточная концентрация Cr(III), т.к. Cr(VI) уже не обнаруживается. Проанализировав данные в таблице 5.1 можно заключить, что лучшие результаты по эффективности извлечения хрома (снижение концентрации металла в 25 000 раз) наблюдаются в системе "100 г/л CrO₃ - 80 мл/л серной кислоты - 800 г/л стальной стружки".

Как и для первых 150 минут процесса концентрация серной кислоты не оказывает существенного влияния на изменение степени извлечения хрома (таблица 5.2).

Наиболее интересными являются данные таблицы 5.3, где показано влияние содержания стальной стружки в системе на степень извлечения хрома. Очевидно, что с ростом содержания стружки происходит значительное снижение остаточной концентрации хрома при начальной концентрации CrO_3 20 г/л (с 63 раз при содержании стружки 50 г/л до 645 раз при повышении содержания стружки до 1100 г/л).

Таблица 5.1

Остаточная концентрация и степень извлечения хрома (по металлу) через 1,2,3 суток в системе “ CrO_3 - серная кислота - стальная стружка” в зависимости от начальной концентрации CrO_3 . Содержание стальной стружки 800 г/л.

Время, сутки	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{конц.}} \text{ нач. } 6 \text{ мл/л}$			$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{конц.}} \text{ нач. } 80 \text{ мл/л}$			
	Начальная концентрация CrO_3 , г/л						
	1	20	40	80	100	120	150
0	1	20	40	80	100	120	150
1	0,54	1,78	5,18	1,02	0,68	0,84	1,00
2	0,24	0,99	2,16	0,84	0,11	0,21	0,32
3	0,026	0,19	0,39	0,011	0,004	0,008	0,027
Степень извлечения, %	97,40	99,05	99,03	99,99	99,996	99,99	99,98
Отношение исходной концентрации хрома к конечной	38	105	102	7272	25000	15000	5555

Таблица 5.2

Остаточная концентрация и степень извлечения хрома (по металлу) через 1,2,3 суток в системе “ CrO_3 - серная кислота - стальная стружка” в зависимости от исходной концентрации серной кислоты. Исходное содержание CrO_3 - 20 г/л, стальной стружки 800 г/л.

Время, сутки	Начальная концентрация H_2SO_4 конц., мл/л		
	6	20	30
0	20	20	20
1	1,78	0,76	0,77
2	0,42	0,43	0,44
3	0,19	0,20	0,28
Степень извлечения, %	99,05	99,00	98,60
Отношение исходной концентрации хрома к конечной	103	100	88

Таблица 5.3

Остаточная концентрация и степень извлечения хрома (по металлу) через 1,2,3 суток в системе CrO_3 - серная кислота - стальная стружка в зависимости от содержания стальной стружки. Начальная концентрация CrO_3 - 20 г/л, серной кислоты 6 мл/л

Время, сутки	Концентрация стальной стружки, г/л		
	50	800	1100
0	20	20	20
1	0,90	1,78	0,64
2	0,51	0,42	0,30
3	0,32	0,19	0,031
Степень извлечения, %	98,40	99,05	99,85
Отношение исходной концентрации хрома к конечной	63	103	645

Учитывая, что ПДК по Cr(VI) составляет 0,05 мг/л, в растворе с концентрацией 100 г/л хромового ангидрида этот показатель превышен примерно в 1000000 раз. В то же время через 3 суток в этом растворе фиксируется только Cr(III) с концентрацией 4 мг/л, что соответствует некоторому превышению нормы ПДК по Cr(III) (0,5 мг/л). Таким образом, в данной системе в условиях эксперимента были получены лучшие экологические показатели. В дальнейшем превышение ПДК нивелируется либо разбавлением после смешения с другими сточными водами в соотношении более 1:8, либо направлением стока на станцию реагентной очистки, где столь низкая концентрация трехвалентного хрома не вызывает никаких затруднений при нейтрализации.

5.2 Принципиальная технологическая схема процесса утилизации хромсодержащих сточных вод.

Для демонстрации возможности практического применения полученных в диссертационном исследовании данных была разработана принципиальная технологическая схема процесса утилизации хромсодержащих сточных вод с использованием стальной стружки. Схема была апробирована (Приложение 1) на участке очистки хромсодержащих стоков ООО "НПП Электрохимия" (г.Екатеринбург) на примере обезвреживания растворов хромирования. Принципиальная технологическая схема участка показана на рисунке 5.9.

В процессе работы участка покрываемые стальные детали подготавливались в ванне 1 путем химического обезжиривания в течение 20 минут при температуре 25-70°C в растворе:

- 50-70 г/л NaOH;
- 30-40 г/л Na₃PO₄ · 12H₂O;
- 10-15 г/л моющее средство Tide;
- 25-30 г/л обезжириватель КХ,

а затем в ванне 2 электрохимического катодного обезжиривания в течение 1-2 минут при плотности тока 0,5-3,0 А/дм² и температуре 25-35°C в электролите состава:

- 50-70 г/л NaOH;
- 10-15 г/л Na₃PO₄ · 12H₂O;
- 0,5-1 г/л моющее средство Tide;
- 25-30 г/л обезжириватель КХ;
- 1-2 мл/л пенообразователь Экомет П-10.

Далее детали активировались в ванне 3 в течение 1-3 минут при комнатной температуре в растворе 350-400 г/л HCl_{конц}

При наличии сильной окалины или ржавчины детали могут перед химической активацией травиться в совмещенном растворе травления-обезжиривания при комнатной температуре до полного удаления слоя оксидов. Для этого используется раствор:

- 350-400 г/л HCl_{конц};
- 10-15 г/л моющего средства Tide;
- 1-4 мл/л пенообразователя Экомет П-10;
- 3-4 мл/л ингибитора кислотной коррозии Экомет ИК-202.

Перед покрытием детали проходили операцию электрохимической анодной активации непосредственно в ванне хромирования состава:

- 230-280 г/л CrO₃;
- 2-4 H₂SO₄;
- 5-10 мл/л органической добавки ЦКН-41;
- 0.05-0.2 мл/л пенообразователя Liconda Chrome P1

при температуре 55-75°C и анодной плотности тока 25-30А/дм² в течение 2-3 минут (возможно использование отдельной ванны электрохимической активации при

температуре 30-35°C, состав которой полностью соответствует рабочей ванне хромирования, но без использования органической добавки ЦКН-41).

После подготовки заготовок выполняется операция хромирования (твердого или молочного) в ванне 4. Процесс начинается с "толчка тока" на 0,5-1,0 минуту, при котором катодная плотность тока в 2,0-2.5 раза превышает рабочую, затем плотность тока возвращается к рабочему значению. Для твердого хромирования это 50-70А/дм² при температуре 55-60°C, для молочного - 35-45А/дм² при температуре 60-75°C.

После хромирования в ванне 4 происходит движение деталей в периодически проточную душевую ванну промывки 5 (вместе с деталями происходит унос примерно 0,2 л хромсодержащего электролита с 1 м² покрываемой поверхности при времени стекания с подвесок 10-15 секунд), где детали промываются направленными потоками деионизированной воды. Периодически проточный режим означает, что промывная вода периодически изымается из ванны, особенно при накоплении ее до определенного максимального уровня. Промытые детали отправляются на термообработку при 200°C в течение 2-3 часов.

Исходя из технологической схемы хромирования можно выделить два вида хромсодержащих сточных вод:

- низко- и среднеконцентрированные стоки из периодически проточной душевой ванны промывки;
- высококонцентрированный отработанный электролит хромирования. Выход из строя электролита возможен при избытке ионов железа и хрома (III) (однако, при использовании отдельной ванны анодной активации стали перед хромированием накопление железа в ванне минимально, трехвалентный хром также может быть переведен в шестивалентный селективной электрохимической очисткой).

В процессе работы ванны хромирования при температуре 55-75°C испаряется значительное количество воды. Компенсация упаренной воды происходит путем ее долива из периодически проточной душевой ванны промывки.

При небольшой загрузке ванны хромирования и времени электролиза не менее 40 минут промывная вода из душевой промывки будет постоянно изыматься для компенсации испарения воды в ванне хромирования (что было определено экспериментально на рабочей ванне объемом 200 л). При более частых загрузках рабочей ванны количество промывочной воды будет превышать необходимый для

компенсации испарения объем. В этом случае часть промывной воды из душевой ванны промывки должна быть отправлена на утилизацию перед сбросом в общехозяйственную канализацию

Для нейтрализации описанных выше видов хромсодержащих стоков возникает необходимость наличия ванны утилизации (ванна 6, рисунок 5.10). В реактор направляются отработанные электролиты и промывные воды с предварительно определенной концентрацией хрома, загружается стандартизированная мелкофракционная стальная стружка в двойных плетеных полипропиленовых мешках или корзинах в количестве не менее 1200 г/л при удельной площади 0,28 дм²/г и вводится серная кислота или отработанный серноокислый раствор травления стали согласно диаграмме состояния на рисунке 4.13. Стружка предварительно химически обезжиривается в течение 20 минут в штатной ванне обезжиривания. Затем стружка обрабатывается в штатной ванне травления (возможна активация в уже отработанном растворе) и активируется в ванне химической активации. Хорошо промытая стальная стружка загружается в хромсодержащий раствор, откорректированный по серной кислоте. После окончания процесса стружка в пакете промывается, а раствор направляется на фильтрацию в ванну 7. Фильтрат анализируется на общий хром и сливается в канализацию. Как правило, удается достигнуть ПДК по хрому (III) и (VI). В иных случаях в реактор 6 добавляется расчетное количество сульфита или бисульфита натрия, а затем гидроксида натрия, в результате чего остаточный хром осаждается в виде гидроксида. На практике вводимое количество сульфита/бисульфита и гидроксида натрия настолько мало, что не приводит к удорожанию и усложнению процесса обезвреживания. Полученные осадки в виде кека подсушиваются и пакетируются. Аналогичные результаты были получены на ОАО "Златоустовский часовой завод" на ваннах хромирования объемом 0,5 и 1 м³ (Приложение 2)

Фотографии хромированных изделий (твердый и молочный хром), покрытых на участке хромирования "НПП Электрохимия" с использованием предложенной технологической схемы, приведены на рисунке 5.11.

Таким же образом организована утилизация промывной воды и отработанных растворов после хромирования цинковых покрытий и хроматного наполнения анодированного алюминия.

Присутствие в отфильтрованных осадках значительного количества хрома делает их потенциальным сырьем для феррохромного производства (Приложение 3).

Кроме этого, специалистами ООО "НПП Электрохимия" проверена возможность использования полученного просушенного и измельченного железохромового осадка в качестве пигмента для модификации краски "железный сурик", на основании которой были разработаны технические условия производства краски "Модифицированный железный сурик" ТУ 20.30.12-001-36411753-2017.

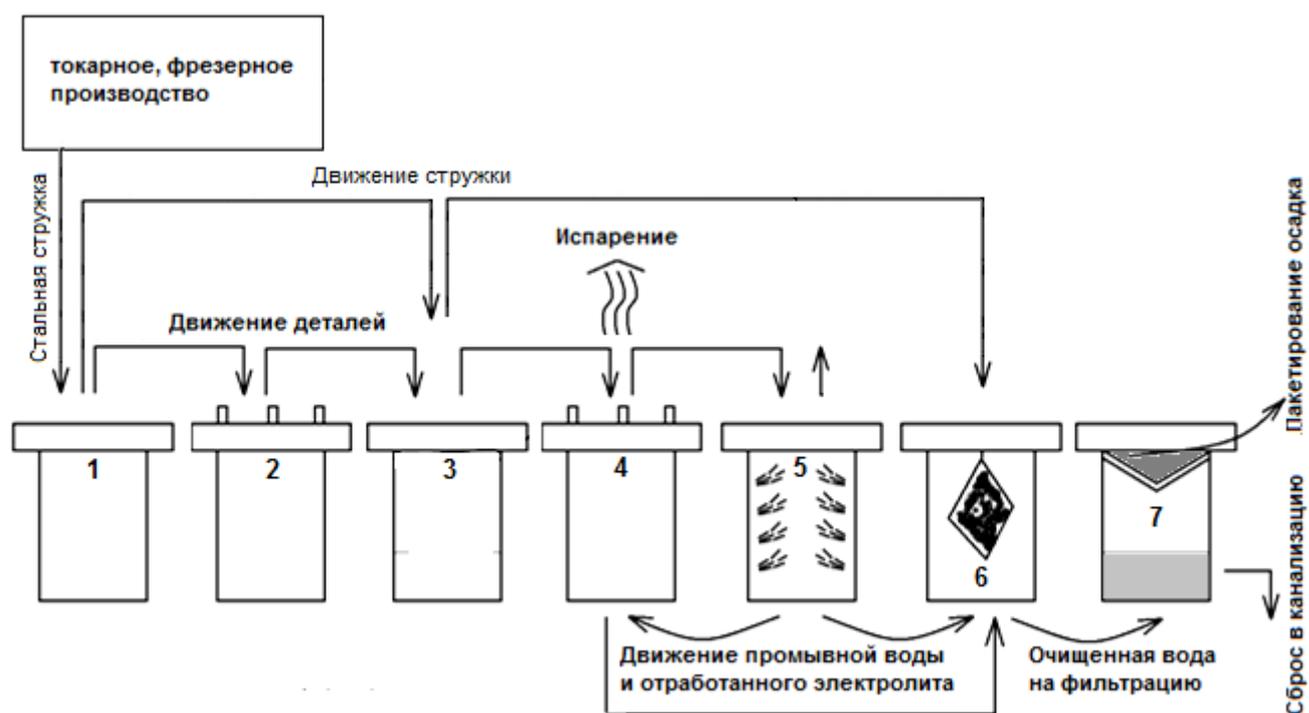


Рисунок 5.9 - Принципиальная технологическая схема очистки хромосодержащей сточной воды участка хромирования ООО "НПП Электрохимия".



Рисунок 5.10.- Общий вид установки для очистки хромосодержащих стоков путем использования стальной стружки.



Рисунок 5.11 - Фотографии хромированных (твердый и молочный хром) изделий, покрытых на участке ООО "НПП Электрохимия" с использованием предложенной технологической схемы утилизации хрома (VI).

5.3 Выводы по главе.

1. При проведении процесса обезвреживания хромовых стоков в течение первых 150 минут процесса наибольшее влияние на степень извлечения хрома оказывает температура процесса. Повышение температуры с 297 до 343 К сопровождается снижением концентрации хрома в растворе более чем в 600 раз. Влияние остальных параметров выражено значительно слабее. Интересным является тот факт, что концентрация серной кислоты в низко- и среднеконцентрированных по хрому системах слабо влияет на степень извлечения, в то время как в высококонцентрированных системах происходит заметный монотонный рост степени извлечения при увеличении концентрации серной кислоты.

2. При проведении процесса обезвреживания хромовых стоков в течение 1-3 суток картина процесса заметно изменяется. Значительным оказывается влияние не только температуры, но и содержания стальной стружки и исходной концентрации хрома(VI). Для достижения максимальной степени извлечения хрома необходимо поддерживать как можно более высокую концентрацию стальной стружки.

3. На примере технологической схемы обезвреживания стоков участка хромирования на ООО "НПП Электрохимия" показаны результаты внедрения исследуемого процесса для обезвреживания хромсодержащих стоков действующего гальванического производства. Аналогичный процесс был также внедрен на ОАО "Златоустовский часовой завод".

4. Согласно заключению специалистов ОАО "Златоустовский металлургический завод", все виды полученных в данной работе осадков с содержанием хрома 20-30% могут быть использованы в качестве феррохромового сырья.

5. Специалистами ООО "НПП Электрохимия" проводятся исследования полученных твердых фаз в качестве модифицирующих пигментов в лакокрасочных покрытиях, по результатам которых уже разработаны технические условия ТУ 20.30.12-001-36411753-2017.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенном диссертационном исследовании была затронута одна из важнейших экологических проблем современного гальванического производства - утилизация хромсодержащих растворов экономически целесообразным методом с получением ценных продуктов вместо аморфного неликвидного гальваношлама. В качестве такого метода был предложен способ обработки растворов стальной стружкой с добавлением серной кислоты. Особенностью метода являлось применение значительного избытка стальной стружки и определенного отношения исходных концентраций хромового ангидрида и серной кислоты.

Для определения границ применимости метода и детального понимания механизма процесса была комплексно изучена кинетика процесса утилизации. Существенным с научной точки зрения было выявление периодических концентрационных колебаний содержания Cr(VI) и Cr(III) на кинетических кривых в реакционной системе "CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка", что является весьма редким в неорганической химии. При этом амплитуда колебаний концентрации хромового ангидрида доходила в некоторых случаях до 50 г/л. Было показано, что наиболее интенсивные колебания концентрации хрома наблюдались в первые 10-15 минут процесса при определенном соотношении основных компонентов в реакционной системе. В первые 150 минут из раствора извлекалась большая часть хрома с образованием твердой фазы. Было показано влияние компонентов системы и температуры на ход процесса, причем определяющее влияние на ход кинетических кривых и частоту колебаний оказывало исходное содержание CrO₃ и стальной стружки в растворе, а также начальная температура. По результатам комплексных кинетических исследований выявлен первый частный кинетический порядок по Cr(VI). Эффективные константы скорости процесса в зависимости от концентраций компонентов системы находятся в диапазоне от $(2,60-6,98) \times 10^{-3} \text{с}^{-1}$ при эффективной энергии активации процесса 8,6-10,3 кДж/моль.

Учитывая, что реальные хромсодержащие растворы в гальваническом производстве могут иметь примеси в весьма высоких концентрациях, до апробации метода в производственных условиях требовалось определить влияние этих примесей на ход утилизации растворов. Было показано, что катионные примеси никеля, цинка, алюминия и меди, а также анионные примеси хлоридов, фторидов,

ацетатов, сульфатов, фосфатов оказывают разноплановое влияние на форму и амплитуду концентрационных колебаний Cr(VI). Знание этих эффектов влияния позволило уточнить методику использования технологии при производственных испытаниях. Сравнение хода кинетических кривых содержания Cr(VI) в растворе при использовании в качестве восстановителя стальной стружки и химически чистого железа показало их полную идентичность, что позволило говорить о независимости эффективности процесса утилизации от марки стали, из которой была получена стружка (за исключением коррозионно-стойкой стали).

Не менее важным являлся вопрос о составе полученной в процессе утилизации твердой фазы, т.к. это было необходимо для предложения вариантов дальнейшего ее использования. Кроме этого, знание состава твердой фазы, совместно с данными кинетических исследований, было необходимо для предложения теоретического механизма процесса. При изучении процесса фазообразования были установлены элементный и фазовый состав, а также морфологические особенности железо-хромсодержащих осадков, образующихся в системе "CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка" в зависимости от условий проведения процесса. Эволюция осадков с ростом исходной концентрации хромового ангидрида в системе шла в направлении от образования оксигидратных форм железа (крупно- и мелкокристаллического гетита) к формированию его гидросульфатных соединений (швертманнита и гидрониумярозита). Фазовый состав дополнительно подтвержден термографическими исследованиями, также показавшими значительно меньшую обводненность всех полученных осадков по сравнению с классическим гальваношламом.

По результатам кинетических исследований и изучения процесса фазообразования были определены оптимальные с точки зрения получения компактных и малообводненных осадков соотношения концентраций компонентов в системе "CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка", на основании чего была построена диаграмма условий образования и фазового состава осадков. Был предложен механизм возникновения периодических концентрационных колебаний Cr(VI) и Cr(III) в реакционной системе "CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка" на основе представлений о чередовании процессов пассивации и депассивации стружки за счет образования на ее поверхности и последующего разрушения промежуточных

метастабильных фаз типа слоистых двойных гидроксидов фойгеритной природы, включающих в свой состав Cr(VI) и Cr(III).

Установлено, что для повышения степени очистки растворов от Cr(VI) процесс утилизации следует проводить с введением не менее 800 - 1100 г/л стальной стружки. Найдены условия снижения концентрации CrO₃ в растворе со 100 до 0,004 г/л (степень извлечения 99,996% отношение исходной концентрации хрома к конечной 25 000).

В итоге, была предложена и апробирована на предприятии ООО "НПП Электрохимия" и ОАО "Златоустовский часовой завод" технологическая схема очистки водных растворов от хрома (VI) с получением железо-хромсодержащих осадков, признанных ценным сырьем для феррохромового производства. Кроме этого, специалистами ООО "НПП Электрохимия" проводятся исследования полученных твердых фаз в качестве модифицирующих добавок в лакокрасочные покрытия. По этому направлению уже разработаны и зарегистрированы Технические условия ТУ 20.30.12-36411753-2017.

Полученные результаты позволяют говорить о высокой экологической эффективности очистки реальных хромсодержащих растворов гальванического производства предложенным методом. Метод может быть эффективен в рамках мелкого и среднего производства, особенно при отсутствии общих очистных сооружений. Метод позволяет снизить концентрацию хрома практически до норм ПДК. При этом в дальнейшем очищенные стоки смешиваются с другими потоками либо на станции реагентной очистки, либо непосредственно в канализации, что дополнительно снижает концентрацию хрома в них.

В рамках продолжения данного исследования перспективным представляется уточнение механизма процесса с целью разработки способа более глубокого связывания хрома в оксигидратных и гидрокосульфатных фазах. Также важными перспективными исследованиями, часть из которых уже ведется, являются выявление новых ценных свойств полученных фаз и изучение новых способов применения их в промышленности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Х.Зигель. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Х.Зигель, А.Зигель. – М.: Мир, 1993 – 368 с.
2. Вредные вещества в промышленности: справочник. – том 3, Неорганические и элементарорганические соединения. / под ред. проф. Н. В. Лазарева и докт. биол. наук проф. И. Д. Гадаскиной. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.
3. СанПиН 2.1.4.1074 – 01
4. Виноградов, С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов / под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 1998. – 302 с.
5. Колесников В.А. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Механические и физико-химические методы очистки промывных и сточных вод / В.А. Колесников, В.И.Ильин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 220 с.
6. Родионов А.И. Защита биосферы от промышленных выбросов. Основы проектирования технологических процессов / А.И. Родионов, Ю.П. Кузнецов, Г.С. Соловьев. – М.: Химия, КолосС, 2005. – 392 с.
7. Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике: матер.семинара. – М.: МДНТП, 1988. – С.7-13.
8. Технология и оборудование для очистки и обезвреживания сточных вод и газовых выбросов гальванических производств: Каталог. – М.: ВИМИ, 1992. – 112 с.
9. Золотова Е.Ф. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода / Е.Ф. Золотова, Г.Ю.Асс. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
10. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков машиностроительной промышленности: матер. семинара. – М., 1988. – С. 3-8.
11. Пат. 74466 СССР, МПК С01G 37/10. Способ восстановления хромовой кислоты или ее солей, в частности для получения хромовых квасцов / Лангова С.А., Рейзник А.Р.; опубл. 15.09.24, Бюл. 7. – С. 2.

12. Пат. 75701 СССР, МПК C01G 37/10. Способ восстановления хромовой кислоты в серноокислую окись хрома / Кижаяев В.П.; опубл 15.09.24, Бюл. 7. – С. 1.
13. Пат. 1057434 СССР, МПК C02F 1/62. Способ очистки вод от ионов шестивалентного хрома / Будкин В.М., Сентищев А.М., Кошутин В.И., Гладун Л.Н.; опубл 30.11.83, Бюл. 13. – С. 3.
14. Пат. 533675 СССР, МПК C23G 1/36. Способ регенерации отработанных хромсодержащих растворов / Николаев Г.С.; опубл. 30.10.76, Бюл. 40. – С. 2.
15. Пат. 882951 СССР, МПК C02F 1/62, C02F 1/70. Способ очистки сточных вод от соединений хрома / Галахов В.С., Агасян Э.П., Комаров В.А. и др.; опубл. 23.11.81, Бюл. 43. – С. 2.
16. Пат. 881004 СССР, МПК C02F 1/62. Способ обезвреживания сточных вод от хрома / Амарян А.П., Васильев В.Д., Пирогов А.А. и др.; опубл. 17.11.81, Бюл. 42 – С. 3.
17. Бюллетень технико-экономической информации. – М.: ГОСИНТИ, 1973. – т. 26. – 60 с.
18. Колотилов И.И. Методы очистки сточных вод в авиационной промышленности / И.И. Колотилов, В.К. Шевченко. – М.: 1973 – xxx с.
19. Пат. 3791520 США, МПК C02B 1/16. Process for treating water contaminated with hexavalent chromium / Nieuwenhuls Garnt J.; опубл. 12.02.74,
20. Пат. 583979 СССР, МПК C02F 1/28. Способ очистки растворов и сточных вод от шестивалентного хрома / Кузнецов Ю.П., Родионов А.И., Семенихин А.М., Зенков В.В.; опубл. 15.12.77, Бюл. 46. – С. 2.
21. Пат. 2433961 Российская Федерация. Способ обезвреживания водных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома / Тураев Д.Ю.; опубл. 20.11.11,
22. Пат. 1813733 СССР, МПК C02F 1/62. Способ очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома / Попильский М.Я., Пономарева И.М., Коробейников Е.А. и др.; опубл 07.05.93, Бюл. 17. – С. 2.
23. Пат. 2006484 Российская Федерация, МПК C02 F 1/62. Способ очистки сточных вод от хрома / Кублановский В.С.; Литовченко К.И.; Никитенко В.Н. и др.; опубл. 30.01.94,

24. Пат. 1837734 СССР, МПК C02 F 1/66.
25. Пат. 2110486 Российская Федерация, МПК C02F 1/62, C02F 1/70, C09C 1/62, C01B 25/37. Способ переработки отработанных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома / Рослякова Н.Г., Конорев Б.Н., Росляков А.О., Росляков Р.О.; опубл. 10.05.98.
26. M.S.E. Abdo. A new technique for removing hexavalent chromium from waste water and energy generation via galvanic reduction with scrap iron / M.S.E. Abdo, G.H. Sedahmed // *Energy Convers. Manage.* – 1998. – Vol. 39. – P. 943–951.
27. N. Kungsrichoem. Application of electrochemical precipitation of treatment of Cr wastewater / N. Kungsrichoem // *Thesis, Asian Institute of Technology – Bangkok, 1994.*
28. Яковлев С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М. Рогов. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отделение, 1987. – 312 с.
29. Ковалев В.В. Интенсификация электрохимических процессов водоочистки / В.В. Ковалев. – Кишинев.: Штиница, 1986. – 136 с.
30. Пат. 952757 СССР, МПК C02F 1/461. Способ очистки щелочных сточных вод от шестивалентного хрома / Солонецкий В.Г., Кравченко В.Н., Михельсон В.М., Зазовский И.А.; опубл. 23.08.82, Бюл. 31. – С. 3.
31. Пат. 893885 СССР, МПК C02F 1/463, C02F 1/46. Устройство для электрохимической очистки сточных вод от шестивалентного хрома / Плешаков В.Д., Жуков И.М., Серпокрылов Н.С. и др.; опубл. 30.12.81, Бюл. 48. – С. 4.
32. Пат. 558970 СССР, МПК C02F 1/46, C01G 37/00. Способ электрохимической восстановления соединений шестивалентного хрома / Сметанич А.Д., Андрианов В.Ф.; опубл. 25.05.77, Бюл. 19. – С. 3.
33. Пат. 986864 СССР, МПК C02F 1/469. Способ очистки сточных вод от хрома / Голубев В.Н., Б.А.Пурин, Н.Т. Ванага и др.; опубл. 07.01.83, Бюл. 1. – С. 3.
34. Пат. 962213 СССР, МПК C02F 1/46. Способ извлечения и регенерации хрома из сточных вод кожевенных заводов / Россинский И.П., Мациев А.И.; опубл. 30.09.82, Бюл. 36. – С. 4.

35. Пат. 939399 СССР, МПК C02F 1/469. Способ очистки сточных вод от лития, цинка и хрома / Голубев В.Н., Пурин Б.А., Суэтин В.П. и др.; опубл. 30.06.82, Бюл. 24. – С. 3.
36. Пат. 574482 СССР, МПК C02F 1/46, C01G 37/00. Способ электролитической регенерации шестивалентного хрома / Лецких Е.С., Мороз В.Г.; опубл. 30.09.77, Бюл. 36. – С. 2.
37. Пат. 565889 СССР, МПК C02F 1/46.. Устройство для очистки сточных вод от шестивалентного хрома / Филипчук В.Л., Рогов В.М., Манцев А.И.; опубл. 25.07.77, Бюл. 27. – С. 3.
38. Тураев Д. Ю. Применение мембранного электролиза для регенерации и утилизации растворов на основе соединений хрома : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.03 / Тураев Дмитрий Юрьевич. – М., 159с.
39. Пучкова Л. Н. Мониторинг сточных вод, содержащих сульфиды, хром и никель, и разработка методов их очистки: дис. ... канд. техн. наук : 03.00.16 / Пучкова Людмила Николаевна. - Уфа, 163с.
40. Электрокоагуляционная очистка сточных вод от хрома / Г.А Селицкий и др. // Цветные металлы. – 1974. – №4. – С. 85.
41. Пат. 1054448 СССР, МПК C02F 1/463, C25B 1/14.. Способ очистки растворов сульфата натрия от шестивалентного хрома ЭК / Ваулина А.А., Иваницкая Т.М., Лецких Е.С. и др.; опубл. 15.11.83, Бюл. 42. – С. 5.
42. Пат. 739007 СССР, МПК C02F 1/463. Способ очистки сточных вод от хрома / Вершинина В.В.; опубл. 05.06.80, Бюл. 21. – С. 2.
43. Пат. 664934 СССР, МПК C02F 1/463. Способ очистки сточных вод от хрома / Вершинина В.В., Топилина О.Р., Чебуркова В.Д.; опубл. 30.05.79, Бюл. 20. – С. 2.
44. Пат. 704912 СССР, МПК C02F 1/463. Способ очистки сточных вод от хрома / Вершинина В.В., Топилина О.Р.; опубл. 25.12.79, Бюл. 47. – С. 2.
45. Фазлутдинов К.К. Об электрокоагуляционном методе очистки сточных вод / К.К.Фазлутдинов, П.Альхамов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – №4 ч.1. – С 56.

46. Анопольский В.Н. Об электрокоагуляционном методе очистки сточных вод / В.Н.Анопольский, К.К.Фазлутдинов, Г.А.Селицкий, С.С.Кругликов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – №2 ч.2. – С 45-49.
47. Виноградов С.С. Сравнение технологических особенностей электро и гальванокоагуляционных методов очистки стоков. / С.С. Виноградов, С.С.Кругликов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – №1. – С 46-47.
48. Пат. 521234 СССР, МПК C02F 3/34. Способ коренькова биологической очистки сточных вод / Романенко В.И., Кузнецов С.И., Кореньков В.Н.; опубл. 15.07.76, Бюл. 26. – С. 2.
49. Li-Yang Chang. Chrome reduction and heavy metals removal from wastewater / Li-Yang Chang // WM'01 Conference: Tucson 2001.
50. Капролит РМ – новый конструкционный материал / В.В. коршак, М.М. Гудинов, Т.М. Фрунзе и др. // Пластические массы. – 1976. – №5. – С. 61.
51. Пат. 789156 СССР, МПК B01J 41/08. Способ извлечения хрома / Голдобина В.А., Писаренко Л.А., Гришина О.Н. и др.; опубл. 23.12.80, Бюл. 47. – С. 2.
52. Пат. 3414510 США, кл. 210-37. Method for selectively removing chromates / Oberhofer Alfred W.; опубл. 03.12.68,
53. Пат. 739003 СССР, МПК C01G 37/00, C02F 1/28. Способ очистки сточных вод от хрома / Родионов А.И., Кузнецов Ю.П., Коник С.В. и др.; опубл. 05.06.80, Бюл. 21. – С. 3.
54. Cespedes Nubia E. Remocion de cromo VI desoluciones acuosas por adsorcion sobre carbonos activados modificados / Cespedes Nubia E., Valencia Jesus S., DeJ. Diaz Jose // Rev. colomb. fisica. – 2007. – Vol 36, № 3. – P. 305-322.
55. Zhao Mei-qing, Ma Zi-chuan, Zhang Li-yan, Wu Yin-su. // Zhongguojishuipaishui China Water and Wastewater. 2010. 26, № 13. P. 71-73, 77.
56. Пат. 4276160 США, МПК B01D 15/00. Method for waste water purification with the aid of a sorption agent / Donnert, Dietfried, Eberle и др.; опубл. 30.06.81.
57. Пат. 20100065502 США, МПК C02F 1/461. Method and Apparatus for Removing Metal From Waste Water / Konishi, Masayoshi; опубл. 18.03.10.
58. Gunden U. Usability of Nutshell in Cr(VI) Absorption / U. Gunden, K. Uysaler // Undergraduate Thesis. – Manisa, 2004.

59. Kaymakci U. Absorption of Cr⁺⁶ Ion in Leather Waters into Bone Dust / U. Kaymakci, E. Ozenen // Undergraduate Thesis. – Manisa, 2004.
60. Carrillo_Morales G. Removal of Metal Ions From Aqueous Solution by Adsorption on the Natural Adsorbent CACMM2 / Carrillo_Morales G., Davila-Jimenez M.M., Elizalde-Gonzalez M.P., Pelaez-Cid A.A. // Journal of Chromatography. – 2001. – Vol. 938. – P. 237-242.
61. Özdemir C. Examination of purification of leather industry wastewaters with the use of the marl soils of Basyayla (Karaman) region / C. Özdemir et al. // D.E.U Science and Engineering Journal. – 2004. – Issue 3 №5. – P. 57-64.
62. Toprak R Removal of chromium from leather industry wastewaters with activated clinoptilolite / R. Toprak, I. Girgin // Turk J Engin Environ Sci. – 2000. – №24. – P. 343-351.
63. Suksabye P. Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith. / P. Suksabye, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, S. Chayab // Journal of Environmental Management. – 2012. – Vol. 102. – P. 1-8.
64. Kleinubing S.J. Removal of Chromium from Wastewater using Macrophyte Lemna Minor as Biosorbent / L.K. dos Santos Lima, S.J. Kleinubing, E.A. da Silva, M.G. Carlos da Silva // Chemical Engineering Transactions. – 2011. – Vol. 24. – P. 303-308.
65. Experimental study and modelling of Cr (VI) removal from wastewater using Lemna minor / // Water Research. – 2006. – Vol. 40. – P. 1458–1464.
66. Heechan Cho. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash / C. Heechan, O. Dalyoung, K. Kwanho // Journal of Hazardous Materials. – 2005. – Vol. 127. – P. 187-195.
67. Bayat B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes –II. The case of chromium (VI) and cadmium (II) / B. Bayat // J. Hazard. Mater. – 2002. – B95. – P. 275–290.
68. Mesut Y. Removal of chromium (VI) from leather industry waste water by adsorption method / Y. Mesut // 3rd International Symposium on Sustainable Development. – Sarajevo, 2012. – C. 324-333.

69. Лукашов С. В. Разработка сорбционно-каталитических способов утилизации сточных вод, содержащих формальдегид и хром (VI): дис. ... канд. хим. наук : 03.00.16 / Лукашов Сергей Викторович . – Брянск, 151с.
70. Шодиева С. Ф. Сорбция элементов подгруппы хрома неорганическими сорбентами в условиях гидролиза и комплексообразования: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Шодиева Сойма Фаёзовна. – Душанбе, 139с.
71. Заикин А. Е. Разработка технологии сорбционной очистки стоков гальванического производства от ионов хрома : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.04 / Заикин Алексей Евгеньевич. – Санкт-Петербург, 169с.
72. Косолапова Н. И. Концентрирование хрома(III), хрома(VI) и фосфора(V) полимерными сорбентами и их определение в абиотических и биологических объектах: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Косолапова Наталья Игоревна.- М., 154с.
73. Формазюк Н. И. Разработка технологии извлечения тяжелых цветных металлов из промышленных стоков с использованием композиционного сорбента: дис. ... канд. техн. наук : 05.23.04 / Формазюк Надежда Ивановна.- Екатеринбург, 155с.
74. Пат. 1008265 СССР, МПК C22B 34/32. Экстракционная смесь для извлечения хрома из растворов / Владимирский Р.А., Першин Н.И., Шилин А.И. и др.; опубл. 30.03.83, Бюл. № 12. – 2с.
75. Пат. 4149953 США, МПК C02B 1/82. Apparatus for removing impurities from waste water / Rojo, Stephen A; опубл. 17.04.79,
76. Пат. 990685 СССР, МПК C02F 3/28. Способ биохимической очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома / Плешаков В.Д., Кореньков В.Н., Серпокрылов Н.С., Семенов В.М.; опубл. 23.01.83, Бюл. № 3. – 2 с.
77. Пат. 971824 СССР, МПК C02F 3/28. Способ биохимической очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома / Серпокрылов Н.С., Пономарев Ю.Е., Кореньков В.Н. и др.; опубл. 07.11.82, Бюл. № 41. – 2 с.

78. Пат. 521234 СССР, МПК C02F 3/34. Способ Коренькова биологической очистки сточных вод / Романенко В.И., Кузнецов С.И., Кореньков В.Н.; опубл. 15.07.76, Бюл. №26. – 3 с.
79. Пат. 4468461 США, МПК C12N 1/20. Microbiological removal of chromate from contaminated waste water / Lawrence H. Vopp; опубл. 28.08.84.
80. Mohanty M. Attenuation of Chromium toxicity in mine waste water using water hyacinth / M. Mohanty, H.K. Patra // Journal of Stress Physiology & Biochemistry. – 2011. – Vol. 7, №4. – P. 335-346.
81. Неорганические соединения хрома: Справочник / В.А. Рябин, М.В. Киреева, Н.А. Берг и др. – Л.: Химия, 1981. – 208 с.
82. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
83. Свойства неорганических соединений: Справочник / А.Н. Ефимов и др. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
84. Волков А.И. Большой справочник химика. / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
85. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Дрофа, 2006. – 99 с.
86. Фролов С.И. Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа / С.И. Фролов, Г.А. Козлова, Н.Б. Ходяшев // Вестник пермского университета. – 2011. – № 2. – С. 60-88.
87. Misawa T. The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature / T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaria // Corrosions Sci. – 1974. – V.14, № 2. – P.131–149.
88. Bernal J.D. The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships / J.D. Bernal, D.R. Dasgupta, A.L. Mackay // Clay miner. bull. – 1952. – V. 4, № 21. – P. 15–30.
89. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов / А.С. Поваренных. – Киев: Наукова Думка, 1966. – 547 с.
90. Datta N.C. Chemistry of iron (III) oxides and oxyhydroxides / N.C. Datta // J. Sci. Industr. Res. – 1981. – V.40, № 9. – P.571–583.

91. Распопов Ю. Г. Анализ физико-химических процессов синтеза железосодержащих пигментов из раствора / Ю.Г.Распопов, Н.Г.Краснобай, Д.Г.Клещёв, А.А.Бубнов // Исследования по проблемам малоотходных технологий синтеза неорганических пигментов. – 1986. – С. 79–85.
92. Влияние структуры затравочных кристаллов на рост гетита и гематита / Ю.Г. Распопов, А.И. Шейнкман, А.А. Бубнов и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т.19, №2. – С. 299–301.
93. Kijama M. Conditions for the formation of Fe_3O_4 by the air oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspensions / M. Kijama // Bull. Chem. Soc. Jap. 1974. – V. 47, № 7. – P. 1646–1650.
94. Закономерности фазообразования в системе $\text{Fe}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ / Н.Г. Краснобай, Ю.Г. Распопов, Д.Г. Клещёв и др. // ЖНХ. 1986. – Т. 31, № 9. – С. 2215–2219.
95. Гипергенные окислы железа / под ред. Н.В. Петровской. – М.: Наука, 1975. – 207 с.
96. Teplena stabilita γ -oxyhydroxiqiu zeleziteho (lepidokrokitu) ve vodnych suspenziach / J.Subrt, T.Hanslik, J.Tlaskal et al. // Silikaty. – 1980. – V. 24, № 3. – P. 255–264.
97. О механизме превращений мелкокристаллического δ - FeOOH в растворах и на воздухе / А.В. Толчев, Н.Г. Краснобай, Д.Г. Клещев и др. // Водород и гелий в соединениях p- и d-металлов. – 1986. – С. 43–46.
98. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Д.Г. Клещев, Р.Н. Плетнев. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 244с.
99. Mackay A.L. β -ferrite oxyhydroxide / A.L. Mackay // Mineral. Mag. – 1960.–ш V. 32, № 250.– P. 545–557.
100. Detourhey V. Etude de l'oxydation par aeration de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en milieu chlorure / V. Detourhey, R. Derie, M. Chodsi // Zs. anorg. allgem.Chem. – 1976. – Bd 427, № 3–4. – P. 265–273.
101. Priprava fazove cicteno lepidokrokitu z portoki siranu zeleznateno / A.Solcova, J.Subrt, F. Hancusek et al. // Silikaty.–1980.– V. 24, № 2.– P. 133–141.

102. Распопов Ю.Г. Кристаллохимический аспект роста кристаллов лепидокрокита и гётита из растворов сернокислой соли железа (II) / Ю.Г. Распопов // Исследования в области технологии двуокиси титана и железосодержащих пигментов. – 1982. – С. 87–93.
103. Чухров Ф.Е. Коллоиды в земной коре / Ф.Е. Чухров. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 225 с.
104. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства) / В.П.Чалый. – Киев.: Наукова думка, 1972. – 158 с.
105. Изучение генезиса гидроокиси и окиси трехвалентного железа / И.А. Рыжак, О.П. Криворучко, Р.А. Буянов и др. // Кинетика и катализ. – 1969. – Т. 10, № 2. – С. 377–385.
106. Davis J.A. Surface Ionisation a. Complexation at the Oxyde Water Interface. II Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide a. Adsorption of Metal Ions / J.A. Davis, J.O. Leckie // J. Coll. Int. Sci. – 1978. – Vol. 67, № 1.– P. 90–107.
107. Оксигидраты, получаемые быстрым гидролизом концентрированных растворов солей железа (III) / С.И. Печенюк, Д.Л. Рогачев, А.Г. Касиков и др. // ЖНХ. – 1985. – Т. 30, № 2. – С. 311–316.
108. Буянов З.А. Изучение механизма зарождения и роста кристаллов гидроокиси и окиси железа в маточных растворах / З.А. Буянов, О.П. Криворучко, И.А. Рыжак // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13, № 2. – С. 470–478.
109. Козлова Г.А. Использование отработанных железосодержащих травильных растворов гальванического производства для очистки сточных вод и получения пигментных материалов / Г.А. Козлова, Н.Б. Ходяшев, Б.Е. Шенфельд // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – №2. – С. 220-222.
110. Лубенцова К.И. Получение и исследование физико-химических свойств композитных сорбентов на основе полистирольных матриц с нанодисперсными оксидами желез: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Лубенцова Ксения Игоревна.- Москва, 145с.

111. Basciano L.C. Crystal chemistry of the jarosite group of minerals / L.C. Basciano // Ontario: Queen's University Kingston, 2008.–184 с.
112. Gheju M. Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron / M. Gheju, A. Iovi // Journal of Hazardous Materials. – 2006.–В135. – P. 66–73.
113. Зайцев В.Я. Металлургия свинца и цинка / В.Я.Зайцев, Е.В.Маргулис. –М.: Metallurgy, 1963. – 485 с.
114. Ванштейн И.А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений. Переработка растворов солей железа / И.А. Ванштейн. – М.: Metallurgy, 1986. – 110 с.
115. Рогов В.И. Сорбция хрома VI гидроксидами железа и хрома при очистке сточных вод / В.И. Рогов, Т.Л. Швецов // Химия и технология воды. – 1986. – №3. – С. 22–25.
116. Маргулис Е.В. Исследование гидролитического осаждения железа в системе $Fe_2(SO_4)_3 - NH_3 - H_2O$ / Е.В. Маргулис, Л.С. Гецкий, Н.А. Запускалов // ЖНХ. – 1974. – №5. – С. 1362–1365.
117. Влияние солевого состава на кинетику образования магнетита, его магнитную восприимчивость и механическое обезвоживание / И.А. Ванштейн, В.И. Конвисар, Л.Д. Кленышева, Н.Ф. Хворост // ЖПХ. – 1982. – №1. – С.133–138.
118. Фролова С.И. Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа / С.И.Фролова, Г.А.Козлова, Н.Б.Ходяцев // Вестник Пермского Университета. – 2011. – Вып. 2(2). – С. 60-88.
119. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенков. – М.: Наука, 1974. – 356 с.
120. В.И. Бабушкин, Ю.Н. Зенченко, К.А. Токарь и др. // Водоснабжение, канализация, гидрохимические сооружения: сб. – Киев: Будівельник, 1971. – Вып. 13. – С. 13–15.
121. Усть-Качкинцев В.Ф. Коагуляция коллоидных растворов смесями, содержащими потенциалоопределяющий электролит / В.Ф. Усть-Качкинцев // Коллоидный журнал. – 1953. – Т. 15. – С. 394–400.
122. Яковлев С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М. Рогов. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.

123. Ахманова М.В. ИК-спектроскопическое исследование твердой фазы, образующейся при соосаждении меди с гидроокисью железа / М.В. Ахманова, Г.И. Малофеева, Н.П. Андреева // ЖАХ. – 1976. – Вып. 3. – С. 447–453.
124. Ахманова М.В. ИК-спектроскопическое исследование твердой фазы, образующейся при соосаждении меди с гидроокисью железа / М.В. Ахманова, Г.И. Малофеева, Н.П. Андреева // ЖАХ. – 1978. – Вып. 1. – С. 18–26.
125. Печенюк С.И. Влияние условий получения геля оксигидрата железа (III) на его сорбционную способность / С.И. Печенюк, А.Г. Касиков, Л.Ф. Кузьмич // ЖПХ. – 1984. – Т. 57, №4. – С. 748–753.
126. Печенюк С.И. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидратами / С.И. Печенюк // Успехи химии. – 1992. – Вып. 4. – С. 711–738.
127. Исследование структуры осадков гидроксида Fe (III), синтезированного химическим и электрохимическим методами / Г.Р. Бочкарев, В.Ф. Лебедев, В.А. Логвиненко и др. // Изв. Сиб. Отд. АН СССР. Сер.хим. – 1977. – Вып.4. – С. 129–134.
128. Куколев Г.В. Влияние рода сорбированных ионов на расклинивающее давление в водных пленках и водоудерживающую способность глины и каолина / Г.В. Куколев, Я.М. Сыркин // Коллоидный журнал. – 1955. – Т.17. – С. 90–98.
129. Закрометов Б.Г. Структурно-механические свойства коагулянтов. Объемы осадков и скорость уплотнения коагулянтов сернистого мышьяка и окиси железа / Б.Г. Закрометов, Г.М. Вирская // Коллоидный журнал. – 1948. – Т.10. – С. 339–348.
130. Маргулис Е.В. Исследование гидролитического осаждения железа в системе $Fe_2(SO_4)_3 - NH_3 - H_2O$ / Е.В. Маргулис, Л.С. Гецкин, Н.А. Запускалов // ЖНХ. – 1974. – №5. – С. 1362–1365.
131. Рогов В.И. Сорбция хрома VI гидроксидами железа и хрома при очистке сточных вод / В.И. Рогов, Т.Л. Швецов // Химия и технология воды. – 1986. – №3. – С. 22–25.

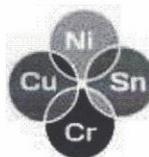
132. Хамидов Б.О. Исследование сорбции никеля II гидроокисью железа / Б.О. Хамидов, Х. Ахмедов, А.И.Новиков // ЖАХ. – 1975. – Вып. 4. – С. 822–824.
133. Плотников В.И. Сорбция цинка, серебра и никеля из аммиачных растворов гидроксидом железа / В.И. Плотников, В.П. Новиков // ЖАХ. – 1977. – Вып. 4. – С. 663–668.
134. Применение замораживания для коагуляции разбавленных коллоидных растворов и гранулирование неорганических сорбентов / В.В. Вольхин, Е.И. Пономарев, Б.И. Львович, С.А. Колесова // Изв. СО АН СССР. Сер.хим. – 1965. – Вып. 3, № 11. – С. 57–64.
135. Плотников В.И. Сорбция цинка, серебра и никеля из аммиачных растворов гидроксидом железа / В.И. Плотников, В.П. Новиков // ЖАХ. – 1977. – Вып. 4. – С. 663–668.
136. Артюхин П.И. О сорбции цинка на гидроксидах железа и циркония / П.И. Артюхин // Изв. СО АН СССР. Сер.хим. н. – 1981. – Вып. 5, № 12. – С. 23–29.
137. Плотников В.И. Радиохимическое исследование соосаждения микроколичеств некоторых гидролизующихся элементов с гидроксидами и оксидами металлов / В.И. Плотников, И.И. Сафонов // Радиохимия. – 1983. – № 2. – С. 61–70.
138. Назирмадов Б. Механизм сорбции хрома (III, VI) продуктом гидролитического осаждения железа (III): дис. ... канд. хим. наук / Назирмадов Б. – Душанбе, 154с.
139. Жаброва Г.М. Закономерности сорбции и ионного обмена на амфотерных окисях и гидроокисях / Г.М. Жаброва, Е.В. Егоров // Успехи химии. – 1961. – Т. 30, вып. 6. – С. 764–776.
140. Пат. 5613-3074 Япония, МКИ C02F 1/62. Способ обработки сточных вод, содержащих вредные металлы / Симидзук; опубл. 25.08.81.
141. Марков В.Ф. Ионообменные свойства гранулированной гидроокиси железа и ее химическая активность / В.Ф. Марков, В.С. Пахолков // ЖПХ. – 1974. – № 2. – С. 281–288.

142. Сорбция анионов хрома (VI) гидроксидом железа (III) / Б. Назимирдов, Н.В. Копылова, А.И. Новиков, Г.Л. Фокина // Соосаждение с гидроксидами. – 1977. – Вып. 2. – С. 58–65.
143. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами / Ю.В. Егоров. – М.: Атомиздат, 1975. – 198 с.
144. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов / Ю.И. Сухарев. – М.: Атомиздат, 1987. – 118 с.
145. Крестинская В.Н. Механизм адсорбции серноокислого железа на золях гидратоксида железа / В.Н. Крестинская, З.В. Хакимов // ЖОХ. – 1944. – Вып. 1-2. – С. 70–76.
146. Апаликова И.Ю. Исследование нового сорбционного материала на основе оксигидрата железа / И.Ю. Апаликова, Ю.И. Сухарев, Е.А. Короткова // Химия, технология, промышленная экология неорганических соединений. – 1999. – Вып. 1. – С. 42–49.
147. Пат. 2056366 Российская Федерация, МКП С 02 F 1/58. Способ очистки минерализованных стоков / Фролова С.И., Бухаринова О.Л., Пятенко Г.Б.; опубл. 20.03.96.
148. Коварский Н.Я. Сорбционные свойства и состав смешанного оксигидрата Fe (II) – Fe (III) в момент его образования / Н.Я. Коварский, Ю.А. Коваленко, Н.М. Кондрикова // Химия и технология воды. – 1980. – Т.2, № 1. – С. 8–12.
149. Киппис А.Я. Конкурирующие процессы в кинетике глубокого термического гидролиза железа III в сульфатных средах / А.Я. Киппис, И.А. Неймарк, П.А.Иоффе // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах. Тез.докл. III Всесоюзного совещания. – Л.: Наука. – 1980. – С. 98.
150. 149 Брагинский Г.И. Технология магнитных лент / Г.И. Брагинский, Е.Н.Тимофеев. – Л.: Химия, 1987. – 325 с.
151. Влияние анионов на скорость растворения гидратированной окиси железа в кислых растворах / Ф. Рюсабуро, С. Норио, О. То, Т. Тацуро. // РЖХимия. – 1970. – 5Б1703.
152. Колесников В.А. Охрана окружающей среды и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Обезвреживание и утилизация твёрдых

- отходов: метод. пособие / В. А. Колесников, В. И. Ильин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. – 40 с.
153. Яковлев С.В. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод / С.В. Яковлев, Л.С. Волков, Ю.В. Воронов. – М.: Химия, 1999. – 448 с.
154. Иванюк Е.В. Сине-зелёные неорганические пигменты, синтезированные с использованием отходов гальванических производств / Е.В. Иванюк, И.М. Астрелин, В.И. Супрунчук // Журнал прикладной химии. – 1999. – № 9(72). – С. 1429-1432.
155. Пономарёва А. Способы извлечения хрома из шламов // Технология производства металлопроката. Опыт. Исследования. – [Электронный ресурс]. URL: <http://metallopraktik.ru/novosti/sposobyi-izvlecheniya-hroma-iz-shlamov>
156. Анализ электролитов и растворов / Л.И. Никандрова, Н.И. Герасимова, Л.В. Иванова, Г.А. Кондратович. – Л.: Ленинградское отделение Госхимздата, 1963. – 312 с.
157. Жендарева О.Г. Методы анализа гальванических ванн / О.Г. Жендарева, З.С. Мухина. – М.: ГНТИ Оборонгиз, 1963. – 271 с.
158. Лавриненко Е.Н. Fe (II) - Fe (III) - Слоевые двойные гидроксиды (GreenRust) / Е.Н. Лавриненко // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – №4. – С. 16-53.
159. Precipitation Equilibria of the Chromium(VI)/Iron(III) System and Spectroscopic Characterization of the Precipitates / M.A. Olazabal, N.P. Nikolaidis, S. Suib, J.M. Madariaga // Environmental Science and Technology. – 1997. – Vol. 31, №10. – P. 2898–2902.
160. Suzuki S. Influence of chromium on the local structure and morphology of ferric oxyhydroxides / S. Suzuki, Y. Takahashi, T. Kamimura // Corrosion Science. – 2004. – Vol. 46, № 7. – P. 1751–1763.
161. Legrand L. Reduction of aqueous chromate by Fe(II)/Fe(III) carbonate green rust: kinetic and mechanistic studies / L. Legrand, A. El Figuigui, F. Mercier // Environmental Science and Technology. – 2004. – Vol. 38, № 17. – P. 4587–4595.

162. Norseth I. The carcinogenicity of chromium / I. Norseth // *Health Perspect.* – 1981. – Vol. 40. – P. 121-130.
163. Richard F.C. Aqueous geochemistry of chromium / F.C. Richard, L.C. Bourg // *Water Res.* – 1991. – Vol. 25. – P. 807-816.
164. *Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water* / R.W. Puls, D.A. C'laik, C.J. Paul, J. Vardy // *J. Soil Contamination.* – 1994. – Vol. 3. – P. 203-224.
165. Rai D. Environmental chemistry of chromium / D. Rai, L.E. Eary, J.M. Zachara // *Sci. Total Environ.* – 1989. – Vol. 86, №1-2. – P. 15-23.
166. Avudamayagam S. Chemistry of Chromium in Soils with Emphasis on Tannery Waste Sites / S. Avudamayagam, M. Megharaj, G. Owens // *Series: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology.* – 2003. – Vol. 178. – P. 53-91.
167. Lovaux-Lawniczak S. Trapping of Cr by Formation of Ferrihydrite during the Reduction of Chromate Ions by Fe(II)-Fe(III) Hydroxysalt Green Rusts / S. Lovaux-Lawniczak, Pli Refait, J.J. Ehrhardt // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 34, №3. – P. 438-443.
168. Reduction of aqueous chromate by Fe(II) – Fe(III) carbonate green rust: kinetic and mechanistic studies / L. Legrand, A.B. Figuigui, F. Mercier, A. Chaussri // *Environmental Science and Technology.* – 2004. – Vol. 38, № 17. – P. 4587-4595.
169. Bond D.L. Kinetics and Structural Constraints of Chromate Reduction by Green Rusts / D.L. Bond, S. Fendotf // *Environmental Science and Technology.* – 2003. – Vol. 37, № 12. – P. 2750-2757.
170. Loyaux-Lawniczak S. Behavior of hexavalent chromium in a polluted ground-water: redox processes and immobilization in soils / S. Loyaux-Lawniczak, P. Lecompte, J.-J. Ehrhardt // *Environmental Science and Technology.* – 2001. – Vol. 35, № 7. – P. 1350-1357.
171. Yongtian H. Chromate reduction and immobilization under high pH and high ionic strength conditions: Dissertation Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy in the Graduate School of The Ohio State University. The Ohio State University. -2003. -P. 238.

172. Schwertmann U. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite / U. Schwertmann, H. Fechter // *Clay Minerals*. – 1994.–Vol. 29.– P. 87–92.
173. Patterson R.R. Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide / R.R. Patterson, S. Fendorf, M.Fendorf // *Environmental Science and Technology*. – 1997.– Vol. 31, № 7.– P. 2039-2044.
174. Study of the complexation and precipitation equilibria in the system Cr(VI)-Fe(III)-H₂O / M.A. Olazabal, N. Etxebama. L.A. Fernandez. JM.Madariaga // *Journal of Solution Chemistry*. – 1994.–Vol. 23, № 10.– P. 1111-1123.
175. PrecipitationEquilibria of the Chromium (VI)–Iron(III) System and Spectroscopic Characterization of thePrecipitates / M.A. Olazabal, N.P Nikolaidis, S. Suib, J.M. Madariaga. // *Environmental Science and Technology*. – 1997.– Vol. 31, № 10.– P. 2898-2902.
176. Vazquez-Morillas A.Biological activation of hydrous ferric oxide for reduction of hexavalent chromium in the presence of different anions / A.Vazquez-Morillas, M. Vaca-Miei, H.J.Alvarez // *European Journal of Soil Biology*. – 2006.– Vol. 42, № 2.– P. 99-106.



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«Научно-Производственное Предприятие Электрохимия»

ИНН/КПП 6670422802/667001001
ОГРН 1146670009530
620010, Свердловская обл. ,г.Екатеринбург, в 2-х км на восток от пересечения ЕКАД и
ул.Высоцкого,
Здание РСЦ Литер ЖЖЖ

Акт о внедрении №003/2 от 10 июля 2017 года.

Составлен в том, что с 18 апреля по 03 июля 2017 года на предприятии ООО "НПП Электрохимия" производилось внедрение технологии локальной утилизации хромсодержащих стоков, разработанной Фазлутдиновым К.К. в рамках диссертационного исследования.

На первом этапе работы с 18 апреля по 17 мая 2017 года после испытания и внедрения разработанной технологии исключен слив на очистные сооружения следующих стоков:

- Отработанный электролит хромирования (500 л).
- Промывной раствор из душевой ванны промывки (15000 л).

Экономический эффект за этот период без учета затрат на отработку и внедрение технологии составил 125300 рублей.

Химический анализ показал, что после обезвреживания в течение 3 суток общая концентрация хрома в сбрасываемой на очистные сооружения воде составляла в среднем 0,005 г/л.

На втором этапе работы с 17 мая по 16 июня 2017 года разработанная технология утилизации хрома испытывалась для локального обезвреживания концентрированных рабочих растворов и промывных вод после процессов хроматирования цинковых покрытий и хроматного наполнения аноднооксидных пленок. После испытания и внедрения разработанной технологии исключен слив на очистные сооружения следующих стоков:

- Отработанный раствор радужного хроматирования цинковых покрытий (1000л)
- Промывной раствор после радужного хроматирования цинковых покрытий (30000 л).
- Промывной раствор после хроматного наполнения аноднооксидных пленок (7000 л).

Экономический эффект за период без учета затрат на отработку и внедрение технологии составил 134107 рублей.

Химический анализ показал, что после обезвреживания в течение 3 суток общая концентрация хрома в сбрасываемой на очистные сооружения воде составляла в среднем 0,004 г/л.

На третьем этапе работы с 16 июня по 03 июля 2017 года была отработана технология получения железохромового пигмента в процессе утилизации хромсодержащих стоков с последующим добавлением его в грунтвку типа "железный сурик". На основании проведенных исследований по модификации железного сурика полученным железохромовым пигментом 03.07.2017 разработаны и зарегистрированы технические условия производства ТУ 20.30.12-001-36411753-2017. Данная краска в дальнейшем стала производиться и использоваться для защиты металлоконструкций внутри собственных производственных помещений предприятия.

Экономический эффект от применения получаемых в ходе утилизации осадков за период без учета затрат на отработку и внедрение технологии составил 110780 рублей.

При одновременном использовании полученной технологии на процессах хромирования, цинкования и анодирования алюминия с полезным использованием получаемых железохромовых осадков средний экономический эффект может составлять около 370000 рублей в месяц.

Разовые затраты на отработку и внедрение технологии составили 105400 рублей.

Главный инженер ООО "НПП Электрохимия"

Начальник производства ООО "НПП Электрохимия"

Кузнецов (Кузнецов В.Ю.)



Открытое акционерное общество
«ЗЛАТОУСТОВСКИЙ ЧАСОВОЙ ЗАВОД»
ОАО «ЗЧЗ»

456200, г. Златоуст Челябинской обл., ул. Ленина, 2
Телефон (3513) 62-06-15
Расчетный счет 40702810303000004201
БАНК «СНЕЖИНСКИЙ» г. Снежинск
БИК 047501799
Кор. счет 30101810600000000799
ИНН/ КПП 7404003024\740401001
E-mail: agat.sbit@gmail.com

Исх. № 867-02 От 17.10.2016 г.
На исх. № от

Справка

Дана в том, что при внедрении малоотходных технологий утилизации гальванических стоков, в том числе хромосодержащих, в рамках замкнутого цикла водоснабжения на ОАО "ЗЧЗ" использовались материалы диссертационного исследования Фазлутдинова Константина Камилевича.

В частности использовались следующие части работы:

1. Теоретические аспекты утилизации хромосодержащих стоков с участков хромирования и хроматирования.
2. Данные о влиянии концентрации компонентов и температуры на ход процесса.
3. Диаграмма состояния образующихся хромосодержащих осадков для уточнения режима обезвреживания стоков
4. Данные по зависимости степени извлечения хрома от условий обезвреживания.
5. Информация об образующихся осадках типа гетита, швертманнита и гидрониумярозита с целью проработки их дальнейшего экономически выгодного применения в феррохромовом производстве.

Использование этих данных позволило реализовать малоотходную технологию гальванического производства с замкнутым циклом водоснабжения, значительно снизив нагрузку на общие очистные сооружения.

Генеральный директор ОАО «ЗЧЗ»




Система менеджмента качества соответствует требованиям ГОСТ РВ 0015-002-2012, ГОСТ ISO 9001-2011. Сертификат соответствия № ВР 10.1.7446- 2014



456203, Челябинская обл.,
г. Златоуст, ул. Кирова, 1
тел.: (3513) 696058
факс: (3513) 673400
E-mail: sp@zmk.ru
www.zmk.ru

18.10.2016 № 73-360
на _____ от _____

Справка

На Ваш запрос сообщаем, что предоставленные образцы хромосодержащих осадков, получаемых при утилизации хромовых стоков гальванического производства по технологии, исследуемой Фазлутдиновым К.К. в рамках диссертационной работы, и представляющие собой соединения гетитного ($\alpha\text{-FeOOH}$), швертманнитного ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) или гидрониумярозитного ($(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) типа с содержанием Cr - 21-31%, Fe - 30-60%, S - 6-10% и O - 13-29% могут быть использованы в качестве сырья для производства феррохрома предприятиями ферросплавной промышленности (например, взамен хромовой руды).

Начальник лаборатории

Ведущий инженер



Н.Б. Шерашова

И.Б. Малышева