

*На правах рукописи*



Фазлутдинов Константин Камилевич

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

Специальность 02.00.04. - «Физическая химия»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург - 2017

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина"

**Научный руководитель:** доктор химических наук  
**Марков Вячеслав Филиппович**

**Официальные оппоненты:** **Колесников Александр Васильевич**  
доктор технических наук,  
профессор, ФГБОУ ВО "Челябинский  
государственный университет", г.Челябинск,  
заведующий кафедрой аналитической и  
физической химии

**Липунов Игорь Николаевич**  
кандидат химических наук,  
заслуженный эколог России,  
ФГБОУ ВО "Уральский государственный  
лесотехнический университет",  
г.Екатеринбург, профессор кафедры физико-  
химической технологии защиты биосферы

**Ведущая организация:** ФГБУН Институт химии твердого тела  
Уральского отделения Российской академии  
наук, г.Екатеринбург

Защита состоится 20 декабря 2017 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, ауд. 1001 .

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО "Южно-Уральский государственный университет (НИУ)", а также по адресу: [www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229804/fazlutdinov-konstantin-kamilevich](http://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229804/fazlutdinov-konstantin-kamilevich).

Ваши отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с указанием даты подписания просим выслать на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.298.04 по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, электронный адрес [morozovsi@susu.ru](mailto:morozovsi@susu.ru).

Автореферат разослан \_\_\_\_ \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к. ф.-м. н., доцент



С.И.Морозов

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность темы исследования** обусловлена тем, что очистка сточных вод от шестивалентного хрома является одной из важнейших экологических и экономических задач современной промышленности ввиду широкого использования хромсодержащих соединений и крайне высокой их токсичности. Наибольшее применение соединения хрома (VI) получили в гальваническом производстве в процессах хромирования, хроматирования, анодирования, травления диэлектриков и т.п.

Технологии утилизации хромсодержащих стоков условно делятся на химические и физико-химические. Реагентный метод (осаждение плюс фильтрация) утилизации является в настоящее время наиболее распространенным. Он позволяет перерабатывать стоки практически любых концентрационных диапазонов. Однако в результате образуются сильно обводненные осадки сложного состава, которые невозможно утилизировать сколь-нибудь экономически и экологически выгодным способом. Аналогичная ситуация возникает и при использовании процесса гальванокоагуляции. Сорбционные и биологические методы в основном применяются для доочистки низкоконцентрированных стоков. Все они требуют больших затрат на оборудование, большого количества производственных площадей и квалифицированного персонала, подачи на очистку стоков строго определенного состава в узком диапазоне концентраций и pH. Наиболее перспективным технологическим приемом утилизации растворов шестивалентного хрома является, на наш взгляд, одностадийный метод утилизации стоков широкого концентрационного диапазона с получением компактных хромсодержащих осадков при высокой степени извлечении хрома из водного раствора.

### **Степень разработанности темы.**

Обзор имеющейся литературы по утилизации хромсодержащих стоков показывает, что проблема их полностью не решена до настоящего времени. Анализ сложившейся ситуации показывает, что наиболее эффективным и экономичным будет одностадийный локальный химический метод, позволяющий использовать действующее на предприятиях оборудование реакгентной очистки практически без изменения его конструктива.

Из наиболее доступных реагентов-восстановителей шестивалентного хрома с точки зрения соотношения цена/эффективность является стальная стружка, значительное количество которой образуется на машиностроительных и других предприятиях, имеющих в своем составе гальваническое производство. Восстановление шестивалентного хрома стальной стружкой - известный процесс, но в существующем виде он, как и другие реагентные методы, двухстадиен, т.е. требует последующего осаждения всего восстановленного хрома в виде обводненных осадков гидроксидов, а верхний предел концентраций шестивалентного хрома в стоках ограничен всего лишь сотнями мг/л.

**Целью настоящей 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.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих **задач**:

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.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

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 значимость 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.

**Методология исследования** 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 хромосодержащих 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 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 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.

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформированы цели и задачи диссертационной работы. Отмечены научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также результаты апробации.

**В первой главе** проведен анализ литературных данных по очистке хромсодержащих стоков гальванических производств, показаны недостатки существующих реагентных и физико-химических методов утилизации. Учитывая, что в основе изучаемого в работе метода лежит взаимодействие шестивалентного хрома с железом в сернокислых растворах, проведен обзор имеющихся в литературе сведений о составе и условиях образования железо-хромсодержащих оксигидратов и гидроксосульфатов.

**Во второй главе** изложены методы исследования с описанием применяемых реагентов, приборов и методик.

В работе использовали модельные реакционные смеси, содержащие в качестве основных компонентов хромый ангидрид  $\text{CrO}_3$  квалификации "ч" и серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$  квалификация "хч", в смесь которых вводили навеску стальной стружки "сталь 3" в виде частиц с размерами 3–5 мм, а также гранулированное химически чистое железо. Удельная поверхность частиц стружки составляла  $2.8 \text{ м}^2/\text{кг}$ , частиц гранулированного железа  $2.1 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Процесс восстановления Cr(VI) проводили в стеклянном реакторе объемом 1000 мл. Стружку перед использованием предварительно обезжиривали моющим средством “Tide” и активировали в течение 15 минут в 1М растворе соляной кислоты.

Кинетические исследования проводили в термостатируемых условиях с использованием метода избыточных концентраций. При этом исходное содержание компонентов реакционной смеси варьировали в следующих концентрационных пределах: хром (VI) в пересчете на CrO<sub>3</sub> 1.0–400 г/л; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – от 3.6 до 146 г/л (0.038 - 1.50 моль/л); навеска стальной стружки – от 50 до 1100 г/л. Реакцию восстановления во времени контролировали по остаточному содержанию Cr(VI) в реакционной смеси путем отбора проб через определенные промежутки времени. Погрешность анализа составляла ± 5%. Пробы реакционной смеси отбирали пипеткой Plastomed F100 на 0.1 мл и Sartorius Proline Plus 500 на 0.5 мл с механическим фильтром с временными интервалами 20с в первые 10 минут процесса, далее интервал времени отбора пробы увеличивали до 10–30 минут. Для определения содержания в растворе Cr (VI) и Cr(III) применяли обратное перманганатометрическое титрование с предварительным переводом хрома в Cr(VI) 10%-ным раствором надсернистого аммония. Для контроля результатов объемного анализа использовали также метод спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, выполняемый на оптическом эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo “Thermoscientific”. Погрешность метода не превышала 0.5 отн. %.

Химический состав осадков определяли на оптическом эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo “Thermoscientific”. Локальный элементный состав осадков выполняли на микроскопе JEOL JSM 6390 LA, оснащенном энергодисперсионным рентгеновским анализатором JEOL EX-23010 BU при ускоряющем напряжении электронов 10 кВ (погрешность измерений до 10 %). Рентгенофазовый анализ осадков проводили на приборе RIGAKU DNAX 2200 PC. Микроизображения осадков получены на электронном микроскопе JSM – 5900 LV.

Оценку эффективности утилизации Cr(VI) в работе проводили на модельных растворах, имитирующих промывную воду ванн улавливания после процесса хромирования, содержащую до 400 г/л хромового ангидрида (квалификация “ч”) и

24 мл/л (0.455 моль/л) концентрированной серной кислоты (ч.д.а). Длительность процесса утилизации составляла 24 - 72 часа.

**В третьей главе** описаны результаты кинетических исследований в реакционной системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка” от концентраций исходных компонентов, температуры процесса, примесей солей металлов с определением порядка реакции, константы скорости и эффективной энергии активации.

В работе впервые в реакционной системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка” были обнаружены периодические концентрационные колебания Cr(VI), а также Cr(III), частота, амплитуда и характер которых зависят от условий проведения процесса. Установлено, что колебания возникают при определенном соотношении основных компонентов системы и связаны со сложным гетерогенным характером процесса, включающим в качестве отдельных стадий растворение стальной стружки в серной кислоте, ее пассивацию и образование в приповерхностных слоях железо-хромсодержащих осадков фаз гидроксидной природы. Анализ кинетических кривых при изменении начального содержания CrO<sub>3</sub> от 0.25 до 400 г/л показал, что колебания концентрации Cr(VI) в растворе имеют место во всем указанном диапазоне и с ростом исходной концентрации хрома Cr(VI) амплитуда их растет, достигая в ряде случаев по шестивалентному хрому 50 г/л.

Практически для всех изученных в работе составов реакционной смеси колебательный характер процесса восстановления Cr(VI) наиболее заметно проявляется в течение первых 10-15 мин., резко уменьшаясь в последующем, как по длительности цикла, так и по амплитуде. На рис. 1 приведены кинетические кривые изменения содержания в растворе шестивалентного хрома на начальной стадии процесса при двух различных начальных температурах.

Повышение начальной температуры процесса с 297 до 343 К увеличивает число колебаний с 3 до 9. При этом в системе с исходным содержанием 0.25-1.0 г/л CrO<sub>3</sub> происходит ускорение скорости превращений в 2 раза, в то время как при концентрации CrO<sub>3</sub> 400 г/л скорость процесса возрастает уже более, чем в 600 раз.

При изменении содержания в растворе концентрированной серной кислоты в пределах 1-100 мл/л наблюдается относительно слабое ее влияние на частоту

колебаний Cr(VI), а ее дальнейшее увеличение нивелирует частоту и амплитуду колебаний.

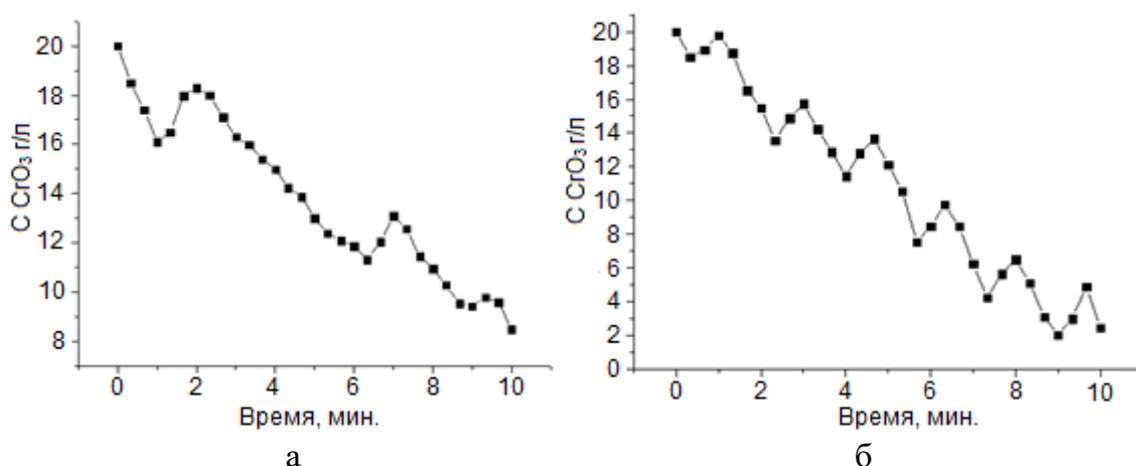


Рисунок 1 - Кинетические зависимости содержания Cr(VI) (в пересчете на CrO<sub>3</sub>) в реакционной смеси при начальной температуре процесса, К: 297 (а) и 333 (б), концентрации CrO<sub>3</sub> 20 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 г/л, стружки 800 г/л.

Анализ кинетических кривых содержания Cr(VI) в реакционной смеси при различном исходном содержании стальной стружки позволяет сделать вывод об определяющем ее влиянии, а, следовательно, величины межфазной поверхности на характер и кинетику процесса восстановления Cr(VI). Увеличение добавки стружки с 50 до 1100 г/л при одной и той же начальной концентрации хромового ангидрида приводит к возрастанию частоты и амплитуды колебаний концентрации Cr(VI) в системе. Снижение же ее количества до 50 г/л, как видно из рис. 2, практически нивелирует концентрационные колебания Cr(VI) в реакционной смеси.

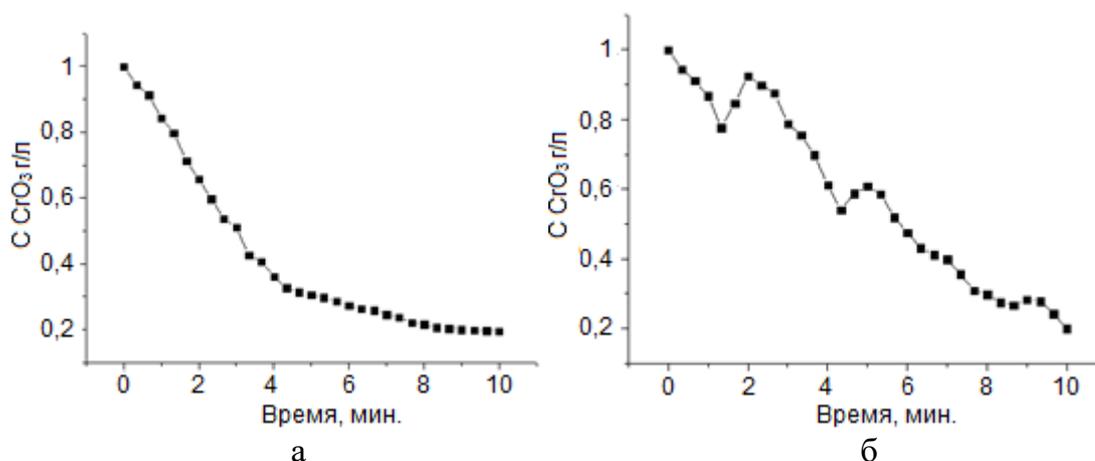


Рисунок. 2. Кинетические зависимости содержания Cr(VI) (в пересчете на CrO<sub>3</sub>) в реакционной смеси при исходной концентрации стальной стружки, г/л: 50(а), 800 (б) при исходной концентрации CrO<sub>3</sub> 1 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 г/л. T=297K.

Установлено, что содержание  $\text{Cr}^{3+}$  в реакторе также подвержено периодическим колебаниям, причем, что интересно, эти колебания, совпадают по фазе с колебаниями концентрации  $\text{Cr(VI)}$ . Наиболее значительным их отличием является относительно малая амплитуда: 20 – 150 мг/л.

В работе были проведены комплексные кинетические исследования процесса восстановления  $\text{Cr(VI)}$  стальной стружкой методом избыточных концентраций. Так процесс его восстановления при начальном содержании  $\text{CrO}_3$  – 20 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 11 г/л и варьировании добавки стальной стружки в пределах 50-1200 г/л имеет первый частный кинетический порядок по металлу. Найденные значения эффективной (кажущейся) константы скорости процесса при добавке стружки 800 г/л монотонно изменяются от  $4.16 \cdot 10^{-3}$  до  $6.39 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при варьировании температуры в пределах 297 – 343 К. Определенные с использованием уравнения Аррениуса величины эффективной энергии активации  $E_{акт}$  процесса восстановления при начальном содержании  $\text{CrO}_3$  в растворе 1 и 20 г/л достаточно близки между собой и составили соответственно 10.3 и 8.6 кДж/моль, что говорит о протекании процесса в диффузионном режиме.

**В четвертой главе** даны результаты изучения процессов фазообразования в рассматриваемой системе: определение структуры, морфологии, элементного и фазового состава осадков, их эволюции от условий образования.

Установлено, что при определенном соотношении между содержанием в растворе  $\text{Cr(VI)}$ , серной кислоты и стальной стружки в реакторе выпадает компактный осадок с высокими фильтрационными характеристиками, цвет, микроструктура и морфология которого зависят от условий проведения процесса. 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 во времени. Результаты элементного анализа осадков, полученных из низко- и среднеконцентрированных по хрому систем с содержанием хромового ангидрида 1-100 г/л показывают, что в среднем в них содержится, около 21 масс.% хрома, 60 масс.% железа, 6 масс.% серы, 13 масс.% кислорода. В то же время, в высококонцентрированных по хрому системах осадок может содержать до 31

масс.% этого металла при 30 масс.% железа. Содержание слабосвязанной воды в осадках находится в пределах 12-19 масс.% (в отличие от классического гальваношлама - 98-99,5%). Исходя из высокого содержания хрома и низкой обводненности, осадки получаемые в процессе обезвреживания Cr(VI) стальной стружкой, могут представлять значительный интерес в качестве феррохромового сырья.

По результатам рентгенофазового анализа осадков, образующихся в системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка” можно сделать вывод, что их фазовый состав зависит от исходной концентрации хромового ангидрида в системе и соответствующем ему содержании серной кислоты. Так при концентрации CrO<sub>3</sub> 0.25-200 г/л преобладающей кристаллической фазой является гетит α-FeOOH, при исходной концентрации CrO<sub>3</sub> 200-400 г/л преобладает фаза швертманнита (Fe<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>10</sub>\*10H<sub>2</sub>O и при исходном содержании CrO<sub>3</sub> более 400 г/л фаза гидрониумярозита (H<sub>3</sub>O)Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>(рис. 3). Отсюда следует, что эволюция осадков с ростом исходной концентрации хромового ангидрида в системе идет в направлении от образования оксигидратных форм железа к формированию его гидрокосульфатных соединений.

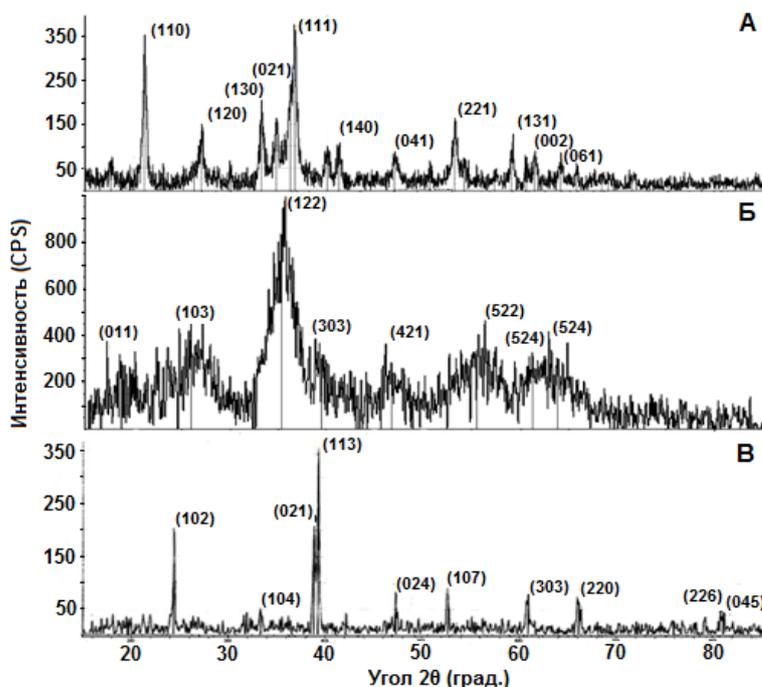


Рисунок 3. Рентгенограммы осадков, полученных из сернокислых растворов с исходными концентрациями Cr(VI) в пересчете на CrO<sub>3</sub>, г/л: 5 (а), 200 (б), 400 (в) при восстановлении Cr(VI) стальной стружкой. Исходное содержание стружки 800 г/л. Индексы кристаллографических граней приведены для фаз гетита (а), швертманнита (б), гидрониумярозита (в).

Малое уширение дифракционных отражений, наблюдаемое на рентгенограммах осадков гетита и гидрониумярозита, свидетельствует об их достаточно высокой кристалличности. Уширение дифракционных отражений на рентгенограмме швертманнита может быть объяснено наличием воды в составе образующегося кристаллогидрата (10 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 молекулу швертманнита).

Рентгеновским анализом не установлено присутствие в осадках таких потенциально возможных соединений, как оксиды хрома ( $\text{Cr}_8\text{O}_{21}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ), хромат железа ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), основной сульфат хрома (III)  $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2\text{O}_6\text{H}_7$ . Стоит отметить, что некоторые из образовавшихся железо- и хромсодержащих фаз, будучи рентгеноаморфными, не могли быть идентифицированы. В частности, это относится к фазам гидроксида хрома (III) и его основных солей, образование которых подтверждено расчетами. Вхождение хрома в состав осадков может быть также следствием активной адсорбции его различных ионных форм гидроксидом железа, а также изоморфным замещением  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Cr}^{3+}$  в образующихся железосодержащих соединениях (швертманнит, гидрониумярозит и др.).

Анализ электронно-микроскопических изображений осадков (рис.4) показал, что определяющим фактором, влияющим на их морфологию, является исходная концентрация  $\text{CrO}_3$  в растворе.

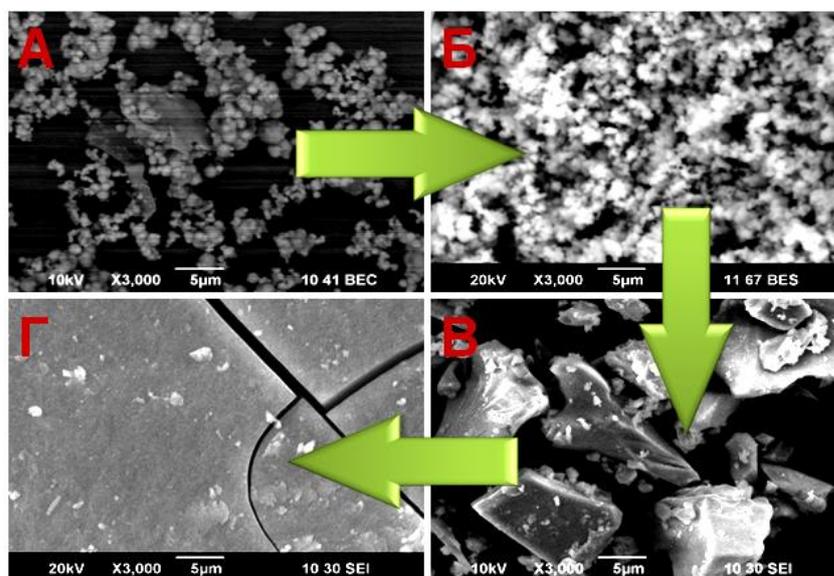


Рисунок 4. Изменение морфологии осадков, образующихся в реакционной системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка”, при увеличении в ней исходной концентрации  $\text{CrO}_3$ , г/л: а–20, б–100, в–200, г–400.

Как видно из рисунка в диапазоне исходных концентраций  $\text{CrO}_3$  0.25 - 100 г/л осадок сформирован сферическими агломератами с размерами частиц 500-700 нм (рис. 4а и 4б). Агломераты имеют весьма большие размеры, что благоприятно сказывается на фильтрационных характеристиках осадка. С ростом концентрации хромового ангидрида дисперсность его несколько возрастает.

При исходных концентрациях хромового ангидрида 200 г/л основой осадка являются кристаллиты неправильной формы с просматриваемой огранкой (рис. 4в). При концентрации хромового ангидрида 400 г/л и более происходит превращение реакционной массы в стекловидную консистенцию (рис. 4г).

Сравнением рентгенограмм и микроизображений гетитного типа осадка, полученного в исследуемой системе и гетитного осадка, образующегося при использовании для утилизации  $\text{Cr(VI)}$  “обычного” двухстадийного реагентного метода показало, что осадок, образующийся в первом случае, имеет выраженную кристаллическую природу и менее обводнен. Об этом говорят относительно малые уширения дифракционных отражений и низкая интенсивность шумов на рентгенограммах, а также их морфологические особенности.



Рисунок 5. Диаграмма образования и фазового состава осадков в системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка” в зависимости от исходной концентрации  $\text{CrO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в реакционной системе. Содержание стальной стружки 800 г/л.

По результатам проведенных исследований была построена диаграмма образования и фазового состава железо-хромсодержащего осадка в зависимости от исходной концентрации  $\text{CrO}_3$  и серной кислоты в реакционной системе (рис. 5).

С использованием результатов проведенных исследований был предложен механизм фазообразования в системе “CrO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - стальная стружка”, объясняющий возможную природу концентрационных колебаний Cr(VI) и Cr(III) и состав образующихся осадков. Причина колебаний заключается в том, что в исследуемой системе одновременно с процессом восстановления Cr(VI) на межфазной границе стружка-раствор происходит его включение в состав промежуточной метастабильной фазы (участок снижения концентрации) и затем быстрое освобождение при ее разрушении (участок повышения концентрации). Ключевыми вопросами здесь является природа промежуточной метастабильной фазы и условия ее образования.

Базовыми реакциями в исследуемой системе являются: растворение стали серной кислотой с образованием двухвалентного железа Fe<sup>2+</sup> и восстановление имионов Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> и CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> до Cr<sup>3+</sup>. Заметим, что процесс растворения сопровождается выделением газообразного водорода.

Процесс образования слаборастворимых гидросульфатных соединений железа и хрома, протекающий на межфазной границе стружка-раствор, вызванный локальным повышением pH и относительно низкой общей кислотностью среды, способствует частичной пассивации поверхности стальной стружки. Отметим, что в исследуемой системе железо способно мигрировать между дисперсионной средой, где оно находится в форме Fe<sup>2+</sup>, и пассивирующими сталь осадками, где оно фиксируется преимущественно в форме Fe<sup>3+</sup>, в связи, с чем в них оно может находиться в обеих валентных формах. Ключевая роль в этом процессе может принадлежать сравнительно недавно идентифицированным слоевым двойным гидроксидам (СДГ) фойгеритной природы (GreenRust) [1]. Такие фазы метастабильны, обладают высокой реакционной способностью и постепенно переходят в оксигидроксиды железа и ферригидрит. В сульфатных растворах состав двойных гидроксидов можно представить как Fe<sup>II</sup><sub>y</sub>Fe<sup>III</sup><sub>x</sub>(OH)<sub>3x+2y-2z</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>z</sub> [1]. В хроматсодержащей водной среде ионы CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> могут достаточно легко замещать сульфат-ионы в структуре СДГ с последующим восстановлением в них Cr(VI) до Cr(III) и образованием в межслойном пространстве на поверхности раздела фаз слаборастворимых агрегатов типа (Fe<sup>II</sup><sub>y-b</sub>Cr<sup>III</sup><sub>b</sub>)Fe<sup>III</sup><sub>x</sub>(OH)<sub>3x+2y-2z</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>z-b</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>b</sub>, в которых хром также может находиться в обеих основных валентных формах.

Накопление фойгеритных фаз на поверхности стружки приводит к ее полной пассивации. Накопление под слоем осадка газообразных продуктов, в первую очередь водорода за счет реакции травления, будет приводить к периодическому “сбрасыванию” образовавшихся хромсодержащих фойгеритных фаз в объем реакционной смеси, приводя к временной депассивации поверхности стружки. Являясь на первой стадии процесса фазобразования структурами коагуляционного типа, СДГ легко разрушаются в объеме раствора, имеющем более высокий уровень кислотности высвобождая, включенный в их состав шестивалентный хром. В результате в объеме раствора концентрации Cr(VI) быстро повышается. Часть хромат-ионов, однако, все же успевает восстановиться в структуре СДГ, поэтому наблюдаемые концентрационные колебания носят затухающий характер. Включение в состав СДГ Cr<sup>3+</sup> легко объясняет симбатный Cr(VI) характер концентрационных колебаний Cr(III) в растворе. Образующиеся в качестве конечного продукта осадки постепенно эволюционируют в относительно устойчивые хромсодержащие структуры гетита при T ≤ 25° С, швертманнита и гидрониумрозита при T > 25° С.

Отметим, что нельзя полностью исключить и вероятную ОВ природу концентрационных колебаний хрома, однако этого доказать не удалось.

**Пятая глава** содержит результаты извлечения хрома из раствора в зависимости от условий проведения процесса, а также описание принципиальной технологической схемы его реализации.

В таблицах 1, 2, 3 приведены результаты утилизации хрома (VI) в зависимости от исходной концентрации хромового ангидрида (табл. 1), серной кислоты (табл. 2) и содержания в растворе стальной стружки (табл. 3). Выявлено, что значительное влияние на степень извлечения хрома оказывает содержание стальной стружки, температура процесса и исходная концентрация CrO<sub>3</sub>.

При начальной концентрации CrO<sub>3</sub> 100 г/л, серной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80 мл/л, стальной стружки 800 г/л удалось добиться снижения концентрации хрома в растворе (в пересчете на CrO<sub>3</sub>) со 100 до 0,004 г/л (снижение концентрации хрома составило в 25000 раз) без использования дополнительных технологических операций.

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

Время, сутки	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sub>конц., нач.</sub> 6 МЛ/Л			[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sub>конц., нач.</sub> 80 МЛ/Л			
	Начальная концентрация CrO <sub>3</sub> , 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
C(Cr(VI) <sub>исх</sub> )/C(Cr(VI) <sub>конеч</sub> )	38	105	102	7272	25000	15000	5555

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

Время, сутки	Начальная концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sub>конц.</sub> , 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
C(Cr(VI) <sub>исх</sub> )/C(Cr(VI) <sub>конеч</sub> )	103	100	88

Таблица 3 - Остаточная концентрация и степень извлечения хрома (по металлу) через 1,2,3 суток в системе CrO<sub>3</sub> - серная кислота - стальная стружка в зависимости от содержания стальной стружки. Начальная концентрация CrO<sub>3</sub> - 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
C(Cr(VI) <sub>исх</sub> )/C(Cr(VI) <sub>конеч</sub> )	63	103	645

В работе предложена принципиальная технологическая схема очистки водных растворов от Cr(VI) стальной стружкой (рис. 6), которая была внедрена на гальваническом производстве ООО "НПП Электрохимия" и на ОАО "Златоустовский часовой завод". Полученные в ходе утилизации хрома осадки специалистами ОАО "Златоустовский электрометаллургический завод" были признаны ценным сырьем для феррохромового производства.

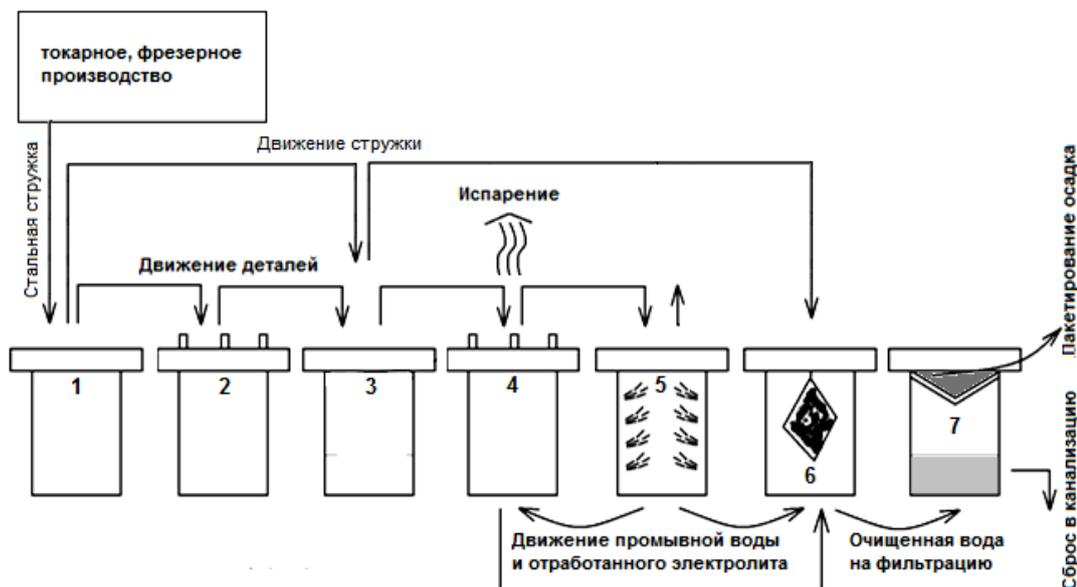


Рисунок 6. Принципиальная схема очистки хромосодержащих сточных вод участка хромирования ООО "НПП Электрохимия".

В процессе работы участка хромирования покрываемые детали подготавливаются в ванне 1 путем химического обезжиривания, а затем в ванне 2 за счет электрохимического катодного обезжиривания. Далее детали химически активируются в ванне 3 в соляной кислоте при комнатной температуре, а затем перед покрытием проходят операцию электрохимической анодной активации в течение 2-3 минут непосредственно в ванне хромирования. Затем выполняется основная операция хромирования в ванне 4 в сернокислом растворе хромового ангидрида при плотности тока  $35-70 \text{ A/дм}^2$  и температуре  $35-60^\circ\text{C}$ .

После хромирования в ванне 4 происходит движение деталей в проточную душевую ванну промывки 5, где они промываются направленными потоками деионизированной воды.

Потери воды в процессе работы ванны хромирования компенсируются путем ее подачи из проточной душевой ванны промывки.

При небольшой загрузке ванны хромирования и времени электролиза не более 40 минут промывная вода из душевой промывки постоянно изымается для компенсации испарения воды. При значительных загрузках рабочей ванны количество промывочной воды обычно превышает необходимый для компенсации испарения объем. В этом случае часть промывной воды отправляется на утилизацию в ванну утилизации 6. Туда же направляются отработанные электролиты и промывные воды с предварительно определенной концентрацией хрома. Затем в реактор загружается стандартизированная мелкофракционная предварительно обезжиренная и химически активированная стальная стружка в двойных плетеных полипропиленовых мешках в количестве 800 - 1200 г/л и вводится серная кислота или отработанный сернокислый раствор травления стали в количестве, соответствующем разработанной диаграмме состояния системы. После окончания процесса стружка в пакете промывается, а раствор направляется на фильтрацию в ванну 7. Фильтрат анализируется на общий хром и при достижении его экологически безопасной концентрации сливается в канализацию. Аналогичным образом проводится утилизация промывной воды и отработанных растворов хроматирования цинковых покрытий и хроматного наполнения анодированного алюминия.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В проведенном диссертационном исследовании была решена одна из важнейших экологических проблем современного гальванического производства - утилизация хромсодержащих растворов экономически целесообразным методом с получением ценного продукта вместо аморфного неликвидного гальваношлама. В качестве технологического решения был предложен способ обработки сернокислых растворов Cr(VI) стальной стружкой. При выполнении работы были получены следующие основные результаты:

1. Впервые выявлены периодические концентрационные колебания содержания Cr(VI) до 50 г/л и Cr(III) до 0,15 г/л в реакционной системе "CrO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - стальная стружка". Показано, что наиболее интенсивные колебания концентрации хрома наблюдаются в течение первых 10-15 мин. процесса при определенном соотношении основных компонентов реакционной системы.

2. Установлены кинетические зависимости содержания Cr(VI) в растворе от условий проведения процесса в диапазоне концентраций CrO<sub>3</sub> 0,25-400 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1-100 мл/л, стальной стружки 50-1200 г/л. Показано, что определяющее влияние на ход кинетических кривых восстановления Cr(VI), частоту и амплитуду колебаний концентрации хрома оказывают исходное содержание CrO<sub>3</sub> и стальной стружки, а также температура процесса. Определен первый частный кинетический порядок по Cr(VI). Эффективные константы скорости процесса в зависимости от концентраций компонентов системы находятся в диапазоне  $(2,60-6,98) \times 10^{-3} \text{с}^{-1}$  при эффективной энергии активации процесса 8,6-10,3 кДж/моль.

3. Показано, что примеси солей никеля, цинка, алюминия, меди, а также хлорид-, фторид-, ацетат-, сульфат-, фосфат-ионы оказывают разноплановое влияние на форму и амплитуду концентрационных колебаний Cr(VI), ход утилизации хрома.

4. Установлены элементный и фазовый состав, а также морфологические особенности железо-хромсодержащих осадков, образующихся в системе "CrO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - стальная стружка" в зависимости от условий проведения процесса. Эволюция осадков с ростом исходной концентрации хромового ангидрида в системе идет в направлении от образования оксигидратных форм железа (крупно- и мелкокристаллического гетита) к формированию его гидрокосульфатных соединений (швертманнита и гидрониумрозита).

5. Определены оптимальные с точки зрения образования компактных и малообводненных осадков соотношения концентраций компонентов в системе "CrO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - стальная стружка", на основании чего построена диаграмма условий образования и фазового состава осадков.

6. Предложен механизм возникновения периодических концентрационных колебаний Cr(VI) и Cr(III) в реакционной системе "CrO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 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).

7. Установлено, что для повышения степени очистки растворов от Cr(VI) процесс утилизации следует проводить с введением 800 - 1100 г/л стальной

стружки. Найдены условия снижения концентрации хрома в растворе (в пересчете на CrO<sub>3</sub>) со 100 до 0,004 г/л при степени извлечения металла до 99,996 %. 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.

В рамках продолжения диссертационного исследования перспективным представляется уточнение механизма процесса с целью разработки способа более глубокого связывания хрома в оксигидратных и гидроксосульфатных 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.

#### **Ссылки на литературные источники**

1. Е.Н. Лавриненко. Fe (II) - Fe (III) - Слоевые двойные гидроксиды (GreenRust) // Наноструктурное материаловедение, 2009. №4, С. 16-53.

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах**

##### Статьи в рецензируемых научных изданиях:

1. Фазлутдинов К.К., Альхамов П.Ю. Об электрокоагуляционном методе очистки сточных вод. Ч.1 // Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. №4. С.56.
2. Фазлутдинов К.К., Анопольский В.Н., Селицкий Г.А., Кругликов С.С. Об электрокоагуляционном методе очистки сточных вод. Ч.2. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. №2. С.45-49.
3. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Структура и состав осадков при восстановлении хрома(VI) железной стружкой в сернокислых растворах // Бутлеровские сообщения, 2014. Т.37. №2. С.10-17.
4. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Условия осаждения хрома (VI) стальной стружкой из сернокислых хромсодержащих растворов с образованием гидрониумярозита // Бутлеровские сообщения, 2014. Т.39. №8. С.34-39.

5. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Горохов А.В., Маскаева Л.Н. Природа периодических концентрационных колебаний хрома (VI) при восстановлении стальной стружкой // Бутлеровские сообщения, 2015. Т.44. №10. С.30-39.
6. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Горохов А.В., Маскаева Л.Н. Кинетика колебательной реакции и степень извлечения хрома при обезвреживании хромсодержащих отходов железной стружкой с получением феррохромового осадка в одну стадию // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. №3. С.46-53.
7. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Горохов А.В., Маскаева Л.Н. Утилизация растворов Cr (VI) с использованием стальной стружки // Журнал прикладной химии. 2016.Т.89. Вып.8. С.95-101.
8. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Восстановление Cr(VI) в серноокислых растворах железом с использованием стальной стружки // Вестник ЮУрГУ, Серия "Химия". 2017. Т.9. №2. С.13-25.

Публикации в других изданиях:

1. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Горохов А.В. Кинетические особенности утилизации Cr (VI) стальной стружкой посредством колебательной химической реакции. Сб. статей по материалам Международной научно-практической конференции "Новый вектор развития научной деятельности. Вызовы и решения", Санкт-Петербург. 2016. С.68-73.
2. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Горохов А.В. Структурные исследования осадков, полученных в колебательной системе при утилизации хромсодержащих сточных вод железной стружкой. Сб. статей по материалам международной научно-практической конференции "Новый вектор развития научной деятельности. Вызовы и решения", Санкт-Петербург. 2016. С.74-79.
3. Фазлутдинов К.К. Проблемы экологии и ресурсосбережения в гальваническом производстве. Тезисы Всероссийской студенческой научно-практической конференции и выставка работ студентов, аспирантов и молодых ученых "Энерго и ресурсосбережение, энергообеспечение, нетрадиционные и возобновляемые источники энергии", УрФУ, Екатеринбург. 2011. С.355-357.

4. Фазлутдинов К.К. Простые экологически безопасные и ресурсосберегающие технологии в гальванотехнике и опыт их внедрения на ОАО “Златоустовский часовой завод”. Материалы Международного конгресса фундаментальных основ переработки и утилизации техногенных отходов “Техноген-2012”, Екатеринбург. 2012. С.477-479.
5. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф. Способ утилизации хромсодержащих стоков гальванического производства с получением ценного феррохромового сырья. Тезисы XXVIII Международной научно-практической конференции “Естественные и математические науки в современном мире” Новосибирск. 2015.С.64-71.
6. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф. Способ утилизации хромсодержащих стоков гальванического производства с получением ценного феррохромового сырья. Тезисы Международной научно-практической конференции "Наука и образование в современном обществе". Часть I. Смоленск. 2015. С.56-62.
7. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф. Кинетика реакций в колебательной системе хромовый ангидрид - серная кислота - железная стружка. Тезисы III Международной научно-практической конф. "Современные проблемы математических и естественных наук в мире". Казань. 2016. С.74-79.
8. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Горохов А.В., Маскаева Л.Н. Утилизация хромсодержащих стоков гальванических производств с использованием стальной стружки. Тезисы Международной научно-практической конференции "Теория и практика современных электрохимических производств". Санкт-Петербург. 2016. С.205-206.