

УДК 621

ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ХРОМА, НА ЭКОСИСТЕМУ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Асс. *Гетоева Е. Ю.*,

Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет)

г. Владикавказ, РСО-Алания, Россия

инж. *Алексеева С. Н.*,

инж. *Павлютина Е. А.*

ОАО «Электроцинк»

г. Владикавказ, РСО-Алания, Россия

Дан анализ промышленного применения хроматов, состава гальванических сточных вод, стоков кожевенного и других хромосодержащих производств, а также их влияния на экосистему. Представлены результаты исследований селективного извлечения анионов Cr(VI) из растворов сульфатов кобальта и никеля на сорбентах марок АМ-2б и АМП.

Используемые сегодня технологии ориентированы в первую очередь на использование не возобновляемых природных ресурсов. Это нефть, уголь, руды и т. п. При этом их использование технологически влечёт за собой дисбаланс в экосистеме. В связи с этим возрастает значение вторичной переработки промышленных отходов.

Лом и отходы черных, цветных и редких металлов образуются при обработке деталей в результате нарушения целостности, технического или морального износа и других причин выхода из строя изделий и конструкций.

Основная часть добываемой в мире хромистой руды поступает сегодня на ферросплавные заводы, где выплавляются различные сорта феррохрома и металлического хрома.

Сточные воды кожевенного производства относятся к высококонцентрированным и содержат различные загрязнения. Средняя кожевенная фабрика, обрабатывающая 2000–3000 кож в день, ежедневно сбрасывает около 1000 кг хрома в расчете на Cr_2O_3 . Из этого количества 50–60 % удаляются со сточными водами и 40–50 % с отходами кожи.

Растворимые в воде хроматы калия и натрия применяются в текстильном производстве, как консерванты древесины они уничтожают древесные грибки. Хром присутствует в производстве красителей для стекольной, керамической и текстильной промышленности. Хром используется при изготовлении фотоматериалов, в фармацевтической промышленности, используется как защитное и декоративное покрытие других металлов. Хромированию подвергаются не только металлические детали, но и изделия из пластмасс. Хромирование осуществляют не только в гальванических ваннах, но и в печах, помещая стальную деталь в порошок хрома и нагревая в восстановительной атмосфере до высоких температур.

Все производства с участием хрома содержат в своих отходах хром. Хром относится к высоко токсичным веществам. Он выделен как особо опасный для окружающей среды элемент наряду с Cd, As, Ni, Hg, Pb, Zn.

Соединения хрома, наряду с другими металлами, содержатся в сточных водах гальванического, кожевенного и других производств, хром содержится в твёрдых отходах, например, в сплаве “Виталиум”, используемом в протезировании (62 % Co, 30 % Cr, 5 % Mo), в сплаве на основе кобальта (28 % Cr, 0,5 % Mn) и других.

Соединения тяжёлых металлов, выносимые сточными водами, весьма вредно влияют на экосистему. Многие химические вещества, поступающие в окружающую среду, в том числе и в водоёмы, а через питьевую воду в организм человека, помимо токсического действия обладают, мутагенным и тератогенным действием. Тяжелые металлы, включаясь в пищевую цепь, способны концентрироваться в организме до количеств, в сотни и тысячи раз превосходящие их содержание в водной среде. Следует отметить, что металлы обладают ярко выраженным эффектом суммации, из-за чего совместное присутствие нескольких элементов усиливает их токсическое действие. Токсикологическое действие тяжёлых металлов – сердечно-сосудистые расстройства, рак, наследственные болезни, паралич, эпилепсия. Канцерогенное действие на теплокровных животных при поступлении в организм с питьевой водой оказывают мышьяк, селен и палладий, а при поступлении в организм другими путями – хром, бериллий, свинец, ртуть, кобальт, никель, серебро, платина. Многие неорганические соединения даже в очень малых концентрациях оказывают вредное воздействие на рыб и их кормовые

ресурсы. Большинство водных организмов более чувствительны к действию токсичных веществ, чем человек и теплокровные животные. Действие на живой организм солей хрома сопровождается раздражением кожи и слизистых оболочек вплоть до образования язв. Поражаются верхние дыхательные пути, легкие и глаза. Оксиды хрома менее токсичны, чем металл.

Сточные воды травильных и гальванических отделений являются сильными ядами, способными уничтожить, в определенных условиях, всякую жизнь в естественных водоёмах или сооружениях биологической очистки коммунальных сточных вод.

В зависимости от конкретного производства, сточные воды гальванических цехов имеют различный состав. В качестве примера – на Санкт-Петербургском заводе гальванических покрытий анализ состава сточных вод производства дает следующие усредненные концентрации вредных ингредиентов в этих сточных водах (мг/дм³): общая минерализация – до 2000; взвешенные вещества – до 400; азот аммонийный – до 30; сульфаты – до 500; хлориды – до 1000; жиры и масла – до 25; железо – до 50; медь – до 35; никель – до 40; цинк – до 25; хром+3 – до 130; хром+6 – до 120; кадмий – до 2; фтор – до 2; цианиды – до 100.

Сточные воды перед сбросом в водные бассейны необходимо очищать от ионов тяжелых металлов до норм ПДК.

ПДК в рыбохозяйственных водоемах, мг/дм³: Mo – 0,0012; Cu – 0,001; W – 0,0008; Ni – 0,01; Cr – 0,02; Co – 0,01. Эти вещества относятся к 1–4 классам опасности. ПДК хрома в воде, используемой для хозяйственно питьевого и культурно бытового водоснабжения, составляет 0,1 мг/дм³ по CrO₃.

Сточные воды различных производств нуждаются в очистке от хрома, его оксидов, что исключает сброс сточных вод в водоёмы и требует строительства очистных систем с эффективными и экономически целесообразными способами удаления хрома.

Для очистки сточных вод гальванических производств применяют реагентные, электрохимические, ионообменные и некоторые другие физико-химические способы, преимущественно реагентные, осуществляемые на установках непрерывного и периодического действия и основанные на химическом окислении, восстановлении и осаждении растворенных веществ, а также на нейтрализации свободных кислот и щелочей.

Очистка гальванических стоков от ионов Cr (VI) и тяжелых металлов производится обычно реагентным или электрохимическим методами. Эти методы не позволяют очищать воду до необходимых требований по содержанию вредных компонентов, поэтому в сочетании с ними применяются другие методы. Единственным практически осуществимым методом возвращения промывных вод является ионный обмен, с помощью которого возвращается обессоленная вода, а сорбированные загрязнения извлекаются из ионообменных смол при регенерации.

Разработка технологий и способов селективного извлечения ионов цветных металлов из растворов, расплавов и твердых соединений является решением не только экологических проблем связанных с утилизацией промышленных отходов, но и решает вопрос получения в качестве вторсырья чистых металлов и их соединений.

При переработке твердых отходов (сплавов), например, на основе кобальта с содержанием Co 63 %, Mo 28 %, Cr 8 %, Ni 1 %, на основе никеля с содержанием Ni 62 %, Mo 17–28 %, Cr 9–18 и другие, возможно селективное извлечение анионов хрома из растворов катионов металлов.

Известна сорбция хрома (VI) из водных растворов с применением ионо-обменных смол, с этой целью применяют как аниониты, так и катиониты.

В данной работе представлены результаты селективного извлечения анионов хрома (VI) при очистке сточных вод и переработке твердых отходов.

Исследовано извлечение Cr (VI) из раствора CoSO_4 , содержащего Co (II) – 10,91 г/дм³ и Cr (VI) – 1,08 г/дм³, и из раствора NiSO_4 , содержащего Ni(II) – 10,55 г/дм³ и Cr (VI) – 1,08 г/дм³, сорбцией при pH=1 и pH=4 на сорбентах марки AM-2б и АМП при кислой, щелочной и водной обработках.

В таблице приведены остаточные концентрации катионов тяжелых металлов и их степень извлечения из раствора после 24 часов контакта раствора и сорбента.

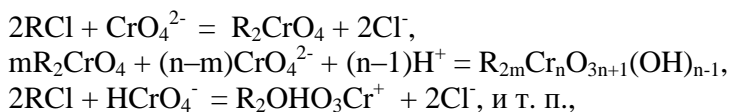
Результаты извлечения анионов Cr (VI) из растворов сульфатов кобальта и никеля после 24 часов контакта раствора и сорбента, обработка сорбентов – кислая (H_2SO_4), в процессе сорбции величина pH = 4.

№ п/п	Условия сорбции			Показатели сорбции				
	Содержание Me (II) и Me (VI) в исходном растворе, г/дм ³		Сор- бент	Me (VI)			Me (II)	
	Me (VI)	Me (II)		Остаточ- ная кон- центра- ция, г/дм ³	COE, мг/ г	Извлече- ние, % масс от исходного	Остаточная концентра- ция, г/дм ³	Извлечение, % масс от исходного
	CoSO ₄ + Na ₂ CrO ₄							
1	1,08	10,91	AM- 26	0,09	99,2	92,1	10,28	5,8
2	1,08	10,91	АМП	0,02	106,3	98,7	10,28	5,8
NiSO ₄ + Na ₂ CrO ₄								
3	1,08	10,55	AM- 26	0,05	103,3	95,9	10,47	0,8
4	1,08	10,55	АМП	0,02	105,9	98,3	10,34	2,0

Из данных таблицы видно, что для раствора с исходной концентрацией 1 г/дм³ Cr (VI) и pH = 4 при времени сорбции 24 ч извлечение катионов металлов не превышает 0,8–5,8 % масс, анионов хрома (VI) – 92–99 % масс, COE = 99–106 мг/г.

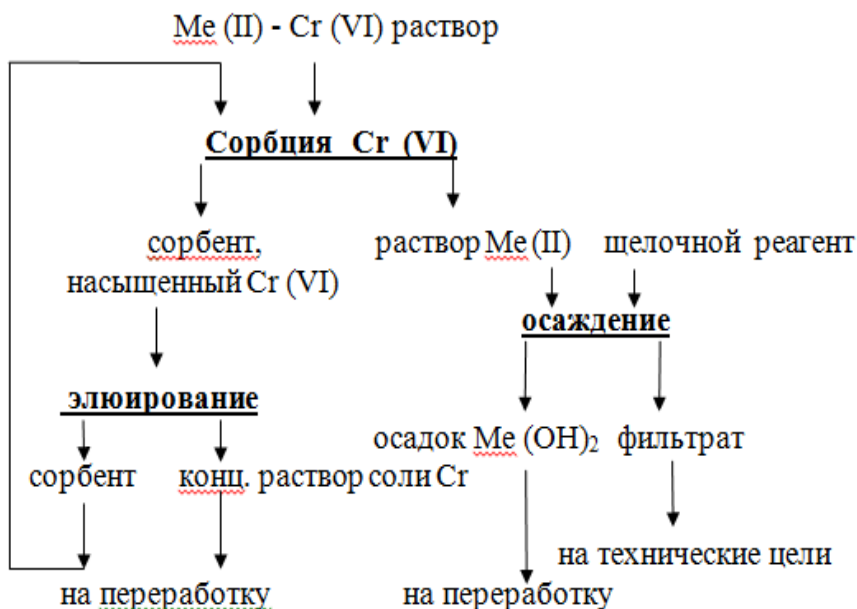
Сорбция обеспечивает высокую селективность извлечения анионов Cr (VI) из смеси растворов катионов металлов при одновременной простоте и сокращении числа стадий получения чистого металла и его соединений.

Процесс сорбции хрома (VI) может осуществляться по уравнениям:



где R – фиксированный поликатион анионита.

На рисунке дан вариант принципиальной технологической схемы переработки исходного раствора, содержащего анионы хрома (VI) и катионы металлов Me (II).



Технологическая схема.

Основными стадиями технологической схемы извлечения Cr (VI) являются: сорбция и десорбция хрома, промывка и зарядка сорбента. После сорбции ионов хрома раствор поступает на извлечение катионов тяжелых металлов гидролитическим осаждением, сорбцией на катионитах, электролизом и другими способами. Сорбент, насыщенный хромом, промывают кислым раствором. Промывной раствор вновь направляется на сорбцию, а сорбент идет на десорбцию, которая проводится раствором аммиака. Сорбент промывают водой и промывная вода поступает на приготовление десорбирующего раствора. Отмытый сорбент заряжают раствором кислоты и направляют вновь на сорбцию.

Аналогично осуществляется сорбция анионов молибдена и вольфрама из раствора солей кобальта, никеля и марганца.

Для осуществления процесса сорбции регулируются и контролируются следующие параметры: расход исходного раствора, нейтрализатора и реагентов – растворов кислоты и аммиака; pH раствора; уровни растворов в смесителе; уровень реагентов в баке.

Такую схему переработки можно применять для очистки сточных вод даже с малым содержанием анионов, организовывать непрерывные технологические процессы благодаря использованию высокоэффективного и надежного в работе оборудования, что обеспечивает высокую производительность на малых производственных площадях, получать продукцию стабильного качества.

Применение промышленной сорбции позволяет создать замкнутый водооборот, ликвидировать шламонакопители, получить металлы и их соединения для практического использования.

Предусматривается использование для сорбции противоточного адсорбера с движущимся слоем сорбента. Раствор поступает снизу через входной патрубок и, пройдя через слой сорбента, выходит сверху по трубопроводу. Сорбент поступает в аппарат сверху через входной патрубок, а отработанная часть сорбента отводится на регенерацию по нижнему патрубку. Регулируя частоту и продолжительность переключения клапанов, установленных на входном и выходном патрубках, можно управлять процессом, добиваясь требуемой по технологии степени очистки растворов.

Выводы

1. Сорбция обеспечивает высокую селективность извлечения анионов хрома, из смеси растворов катионов металлов при одновременной простоте и сокращении числа стадий получения чистых металлов и их соединений. Селективное извлечение ионов хрома из растворов катионов металлов осуществляется сорбцией на анионитах при величине pH меньше pH гидролитического осаждения катионов металлов.

2. Разработана принципиальная технологическая схема селективного извлечения ионов хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) из водных растворов кобальта (II), никеля (II).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Воропанова Л. А.* Исследования и разработка технологий переработки отходов предприятий цветной металлургии. Владикавказ: МАВР. 2013. 420 с.
2. *Воропанова Л. А.* Теория и практика сорбционных процессов извлечения цветных металлов из водных растворов. Владикавказ: МАВР. 2014. 364 с.
3. *Воропанова Л. А., Алексеева С. Н., Павлютина Е. А.* Селективное извлечение хрома (VI) из растворов катионов металлов // Труды СКГМИ. 2008. Вып. 15. С. 189–196.

