

Научная статья

УДК 66.067.8.09

DOI: 10.15372/KhUR2025664

EDN: ATYPFY

Реагентное обезвреживание хромсодержащего раствора ингибитора коррозии

О. Н. ЦЫБУЛЬСКАЯ[✉], Т. В. КСЕНИК, Д. А. ВОЛКОВ, А. А. ЮДАКОВ, А. В. ПЕРФИЛЬЕВ, А. А. КИСЕЛЬ*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия**E-mail: ont55@mail.ru[✉], tksenik2609@mail.ru, wolf_da@bk.ru, etcih@mail.ru, a.v.perfilev@mail.ru, musson_k@mail.ru*

Аннотация

Рассмотрена проблема обезвреживания жидких растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома. Проанализированы преимущества, недостатки и особенности применения базовых методов нейтрализации хромсодержащих отходов, нетрадиционных подходов и комбинированных технологий. Представлен легко осуществимый реагентный метод очистки концентрированных и разбавленных растворов от хрома путем обработки в две стадии: восстановлением шестивалентного хрома до трехвалентного с использованием сульфата железа или сульфита натрия в качестве реагентов восстановителей и осаждением гидроксида хрома. Описана установка, на которой были нейтрализованы электролиты, промывные и сточные воды гальванического производства. Предложен практический подход к проблеме обезвреживания раствора ингибитора, аналогичный методам, используемым для обработки хромсодержащих отходов гальванического производства. Разработан технологический процесс реагентной обработки ингибитора с высокой концентрацией хроматов в растворе (до 40 г/л) в одну стадию путем непосредственного осаждения трудно растворимых хроматов. В качестве основного реагента-осадителя использовался хлорид бария. Для реализации технологии разработана принципиальная схема установки и подобрано соответствующее оборудование. В результате переработки ингибитора образуется сточная вода, тяжелый осадок хромата бария, который может быть использован в дальнейшем в качестве сырья, и шлам, представляющий собой неперерабатываемый отход. Опытная обработка раствора ингибитора коррозии показала, что предложенный метод эффективен, экономически целесообразен, прост в реализации в производственных условиях, позволяет при небольшом расходе реагентов обеспечить высокую степень очистки, снизить количество образующихся осадков, что обуславливает практическую значимость полученных результатов.

Ключевые слова: ингибитор коррозии, хром, реагентная обработка, хлорид бария, нейтрализация, осаждение

Финансирование: работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (тема № FWFN(0205)-2022-0002).

Для цитирования: Цыбульская О. Н., Ксеник Т. В., Волков Д. А., Юдаков А. А., Перфильев А. В., Кисель А. А. Реагентное обезвреживание хромсодержащего раствора ингибитора коррозии // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 3. С. 393–404. DOI: 10.15372/KhUR2025664. EDN: ATYPFY.

Original article

Reagent neutralization of chromium-containing inhibitor solution

O. N. TSYBULSKAYA , T. V. KSENIK, D. A. VOLKOV, A. A. YUDAKOV, A. V. PERFILYEV, A. A. KISEL*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia**E-mail: ont55@mail.ru[✉], tksenik2609@mail.ru, wolf_da@bk.ru, etcih@mail.ru, a.v.perfilev@mail.ru, musson_k@mail.ru*

Abstract

The problem of neutralising liquid solutions containing hexavalent chromium compounds is considered. The advantages, disadvantages and features of the application of basic methods for neutralising chromium-containing waste, non-traditional approaches and combined technologies are analysed. A readily feasible reagent method is presented for purifying concentrated and dilute solutions from chromium by treatment in two stages: reduction of hexavalent to trivalent chromium using ferrous sulphate or sodium sulphite as reducing reagents, and precipitation of chromium hydroxide. An installation is described in which electrolytes, rinsing and waste water from galvanic production were neutralised. A practical approach to the problem of neutralising the inhibitor solution is proposed, which is similar to the methods used for processing chromium-containing waste from galvanic production. A technological process has been developed for the reagent treatment of an inhibitor with a high concentration of chromates in solution (up to 40 g/L) in one stage by the direct precipitation of poorly soluble chromates. Barium chloride was used as the precipitant. To implement the technology, a schematic diagram of the installation was developed, and appropriate equipment was selected. As a result of processing the inhibitor, waste water, heavy precipitate of barium chromates are formed, which can be used in the future as a raw material, and sludge, which is a non-recyclable waste. Experimental processing of the inhibitor solution shows that the proposed method is effective, economically feasible, readily implementable under industrial conditions, it allows for high purification degree with low consumption of reagents, and reduces the amount of precipitates formed, which confirms the practical significance of the results obtained.

Keywords: corrosion inhibitor, chromium, reagent treatment, barium chloride, neutralisation, precipitation

ВВЕДЕНИЕ

Ингибиторы коррозии (далее в тексте – ингибиторы), содержащие хром, широко применяются в различных отраслях промышленности, таких как металлургия, производство автомобилей, нефтепереработка, для увеличения сроков службы металлических компонентов, уменьшения затрат на ремонт и обслуживание оборудования, повышения его надежности. На ряде атомных подводных лодок рабочей средой в цистернах биологической защиты используется хромсодержащий раствор ингибитора, который обеспечивает охлаждение реактора и других систем подводной лодки. Объемы цистерн биологической защиты, заполненных ингибитором, могут составлять на

различных атомных подводных лодках от нескольких десятков до полутора сотен тонн [1]. После отработки своего ресурса растворы ингибиторов из таких цистерн должны быть обезврежены в соответствии с требованиями экологической безопасности. Процесс обезвреживания может заключаться в переработке раствора ингибитора для повторного использования или для получения других химических веществ. Если раствор ингибитора не может быть переработан, он должен быть утилизирован в соответствии с требованиями экологической безопасности методами, которые не наносят вреда окружающей среде.

Решение задач обезвреживания больших объемов отработанных растворов связано с не-

сколькими проблемами. В первую очередь это безопасность, так как ингибиторы цистерн биологической защиты на основе хромата калия относятся к токсичным отходам I класса опасности, что представляет угрозу для окружающей среды и здоровья человека [2]. Также процесс обезвреживания связан с техническими и технологическими сложностями при разработке специального оборудования и оснастки.

Существует несколько подходов к обезвреживанию растворов, содержащих ядовитые соединения шестивалентного хрома, включая реагентную очистку, электро- и гальванокоагуляцию, методы ионного обмена, мембранные технологии, адсорбционную очистку. Инновационные подходы, например, использование наноматериалов, фотокаталитических процессов и др., также представляют собой перспективные решения для обезвреживания хромсодержащих растворов.

Цель настоящей работы – анализ современных методов очистки жидких хромсодержащих отходов, изучение возможности обезвреживания хромсодержащего раствора ингибитора реагентным способом в одну стадию, определение оптимальных параметров дополнительной очистки для получения обезвреженного раствора и разработка базовой концепции установки для реализации технологического процесса.

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Принцип подхода к обезвреживанию хромсодержащих растворов ингибиторов может быть аналогичен методам, применяемым для обезвреживания хромсодержащих отходов гальванического производства, например, таких как промывные воды отдельных технологических операций или отработанные электролиты хромирования.

Реагентные способы могут быть реализованы двумя методами. Первый метод предусматривает непосредственное осаждение труднорастворимых хроматов в одну стадию. В этом случае хромсодержащие растворы обрабатываются реагентами, которые способны связывать хром, превращать его в нерастворимую форму и образовывать тяжелые осадки. В качестве реагентов применяют твердый карбонат бария, гидроксид бария или раствор хлорида бария. Образующийся в результате реакции кристаллический хромат бария (BaCrO_4) легко осаж-

дается в нейтральной или слабокислой среде и удаляется фильтрацией [3].

Второй метод, широко используемый в практике, включает две стадии. В этом случае хромсодержащие растворы сначала обрабатываются реагентами, которые восстанавливают шестивалентный хром до трехвалентного. Затем, после восстановления, хром осаждается в виде гидроксида. Примерами таких реагентов могут быть натриевые соли сернистой кислоты, сульфат двухвалентного железа и др. Выбор реагента зависит от конкретных условий и требований.

В [4] предложен метод для очистки от хрома сточных вод процессов производства электролитического хрома и хромирования, содержащих хром в диапазоне от 2 до 90 г/л (в перерасчете на CrO_3). В результате обработки стоков гидроксидом бария удаляется трехвалентный и шестивалентный хром, и после удаления осадка образуется раствор, легко поддающийся нейтрализации, например, серной кислотой. Низкое произведение растворимости (ПП) для BaSO_4 позволяет очистить раствор от бария и вернуть очищенные стоки для технологических нужд. Однако при использовании этого метода необходимо учитывать, что барий и его соединения имеют токсичные свойства, поэтому следует соблюдать все меры предосторожности при работе с ними. Другим примером обработки в одну стадию является очистка сточных вод путем их обработки гидроксидом бария в присутствии добавок гидроксида кальция, взятого в количестве 1,8–9,0 г на 1 г шестивалентного хрома, содержащегося в сточной воде. Степень очистки составляет 95,67–96,27 % [5].

В [1] для обезвреживания некондиционного ингибитора цистерн биологической защиты применялась реагентная обработка 10%-м водным раствором сульфита или бисульфита натрия в кислой среде при показателе pH 1,5–2. После восстановления шестивалентного хрома раствор перекачивался по трубопроводам и обрабатывался совместно с кислотнo-щелочными стоками гальванического производства для осаждения нерастворимого гидроксида хрома в щелочной среде при показателе pH 8–9.

Авторы работы [6] применили комбинированную схему обработки хромсодержащих стоков, включающую реагентное осаждение хрома в форме гидроксида с использованием в качестве основного реагента сульфата железа (FeSO_4) и последующее флотационное выделение осадка, что позволяет увеличить степень извлечения

хрома. В результате совместно с $\text{Cr}(\text{OH})_3$ флотацией из раствора также удаляется $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Двухстадийный способ полной очистки сточных вод от соединений хрома предложен в [7]. На первой стадии $\text{Cr}(\text{VI})$ восстанавливается сульфитом натрия, затем очищается модифицированным шунгитом. При таком сочетании процессов авторам удается полностью (100%) удалить из раствора соединения хрома.

Для очистки растворов после перевода шестивалентного хрома в трехвалентный предложен сорбционный метод [8]. Для этого используется фильтрующая загрузка из модифицированного алюмосиликатного адсорбента, который изготавливается на основе каолинита с активирующей добавкой, содержащей катионы магния и кальция. При фильтровании хромосодержащего раствора через слой загрузки ионы хрома вступают в реакцию с группой OH^- в щелочной среде, образуя гидроксиды. В свою очередь гидроксиды хрома создают отрицательно заряженные мицеллы, которые притягиваются к гранулам активированного алюмосиликатного адсорбента, формируя гелеобразную коллоидную структуру внутри фильтрующей загрузки. Для доочистки хромосодержащих стоков также предложен сорбционный метод с использованием модифицированного сорбента в виде паст, полученных на основе бентонитовых глин и древесных опилок, введенных в качестве модификатора [9].

В [10] показана возможность восстановления $\text{Cr}(\text{VI})$ в $\text{Cr}(\text{III})$ при невысоких концентрациях хрома в стоках с помощью нетрадиционных реагентов на основе опилок деревьев лиственных и хвойных пород. В качестве сорбентов для очистки хромосодержащих стоков в [11] использовали порошки модифицированного активного угля.

К эффективным способам очистки можно отнести метод электрокоагуляции, преимущество которого показано в [12]. Этот метод позволяет эффективно очищать хромосодержащие сточные воды со сложным многокомпонентным составом загрязнений. Наиболее высокая степень очистки достигается при использовании комбинированного метода, основанного на предварительной электрокоагуляции с последующей электрофлотацией. Для реализации метода авторы применяли аппарат (электрофлотокоагулятор), оборудованный наряду с электрокоагуляционной также камерой электрофлотации.

Для снижения энергозатрат при использовании метода электрокоагуляции в [13] исследован технологический процесс совместной обработки маслоэмульсионных хромосодержащих сточных

вод, с применением асимметричного переменного тока. Результат показал снижение расхода электроэнергии в 2.5 раза при сохранении высокой степени очистки.

Для очистки хромосодержащих сточных вод, которые образуются в гальванических производствах, в [14] представлена экспериментальная установка и испытан метод гальванокоагуляции, показавший возможность эффективной очистки. Эксперименты по определению рациональных режимов гальванокоагуляционной очистки хромосодержащих стоков показали, что концентрация $\text{Cr}(\text{VI})$ в кислой среде уменьшается до 0.01 мг/л [15].

В отличие от гальвано- или электрокоагуляции в [16, 17] описан метод нейтрализации хромосодержащих стоков (с концентрацией хромового ангидрида 1–400 г/л) без использования гальванопар или внешнего электрического тока. Предложенный метод основан на применении в качестве восстановителя шестивалентного хрома стальной стружки. Достоинством его является одностадийный характер процесса с одновременным удалением из раствора соединений хрома и образование феррохромовых осадков – ценного сырья для металлургической промышленности.

Возможными альтернативами традиционным методам удаления хрома из промышленных стоков выступают наночистота и обратный осмос. В [18] показано, что степень очистки от шестивалентного хрома при использовании наночистотной мембраны зависит от исходной концентрации хрома в растворе, величины pH, присутствия других загрязнителей и может достигать 99.7 %. При использовании обратноосмотической мембраны степень очистки варьируется от 85 до 99.9 %.

Каждая из применяемых технологий обработки хромосодержащих растворов имеет свои особенности, недостатки, ограничения при реализации на практике. Реагентный метод относительно прост и может быть использован для обработки больших объемов растворов. Однако к их недостаткам относят образование токсичных осадков, высокие затраты на химические реагенты, необходимость их подготовки и обслуживания сложного реагентного хозяйства. Сорбционный метод очистки отличается экологической безопасностью, высокой эффективностью и не требует наличия сложного оборудования. Его применение может быть ограничено из-за высокой стоимости сорбентов, необходимости их регулярной замены и в дальнейшем регенерации или утилизации. Кроме того, сорб-

ционный метод не всегда подходит для очистки растворов с высокой концентрацией хрома. Электрокоагуляционный метод очистки дает возможность обработки высококонцентрированных хромсодержащих растворов, при этом снижается количество образующихся осадков и расход реагентов значительно сокращается. Существенные недостатки этого метода – необходимость постоянного контроля условий проведения процесса и высокое энергопотребление. Невысокой энергоемкостью и эксплуатационными затратами отличается метод гальванокоагуляции, но при его использовании для очистки необходимы избытки реагента (железной стружки), трудоемка смена загрузки, в больших количествах образуются трудно обезвреживаемые осадки. Метод ионного обмена обладает высокой эффективностью очистки, но требует значительных инвестиций в оборудование, расходов на регенерацию ионитов и обработку смол, а также дополнительную переработку вторичных отходов-элюатов. Обратный осмос считается эффективным методом, однако его использование связано с необходимостью применения дефицитных, дорогостоящих мембран и сложных в эксплуатации герметичных установок. Метод электрофлотации прост в эксплуатации, но требует предварительного разбавления концентрированных растворов, поэтому может успешно применяться в сочетании с другими методами очистки.

Сравнивая рассмотренные выше способы обезвреживания жидких хромсодержащих отходов, можно сказать, что выбор оптимального решения зависит от конкретных условий и требований. Перед использованием или внедрением того или иного метода необходимо проведение дополнительных исследований, оценки эффективности, безопасности, воздействия на окружающую среду, стоимости, сложности управления процессом, возможности обработки больших объемов отходов.

В отечественной и зарубежной практике распространенным методом очистки является реагентный, несмотря на его недостатки, такие как высокий расход реагентов и образование значительных объемов шламов.

В Институте химии ДВО РАН авторами настоящей статьи был проведен ряд работ по изучению технологических особенностей обработки концентрированных и разбавленных хромсодержащих растворов реагентными методами [19, 20]. Разработана установка (рис. 1), на которой были нейтрализованы отработанные электролиты, про-

мывные и сточные воды гальванического производства [21].

Для двухстадийной обработки, независимо от вида используемого реагента, хромсодержащие отходы накапливались в загрузочной емкости (1), где производилось их усреднение, контроль параметров, корректирующая обработка. Восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного осуществлялось в реакторе-нейтрализаторе (2). После этого прореагировавший раствор сливался в реактор-осветлитель (3) для осаждения образующихся в процессе реагентной обработки нерастворимых соединений в виде фракций гидроксида хрома. Осветленный раствор подавался в емкость фильтрата (4). При необходимости доочистки до норм предельно допустимых концентраций (ПДК) очищенный раствор может подаваться в реактор-восстановитель двухступенчатого типа (5) с активной загрузкой из предварительно подготовленной металлической стружки или в сорбционный фильтр тонкой очистки (6).

Цикл исследований процессов очистки хромсодержащих растворов позволил оптимизировать технологическую схему очистки, усовершенствовать опытную установку и провести на ней нейтрализацию хромсодержащего раствора ингибитора [22]. Содержание общего хрома в растворе составляло 1720 мг/л. Разовый объем загрузки раствора на один цикл обработки – 2500 л. Принципиальная схема установки для обработки ингибитора представлена на рис. 2.

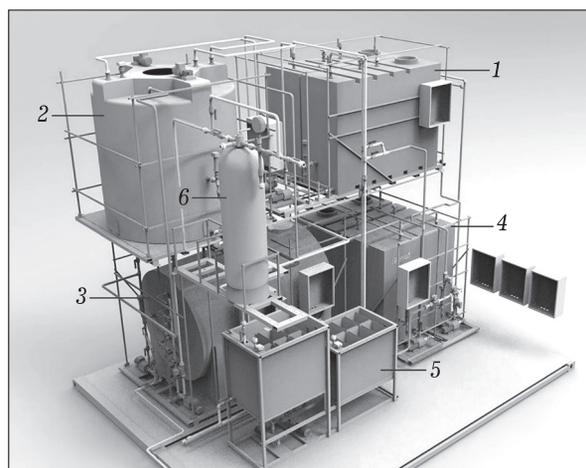


Рис. 1. Опытно-промышленная установка для нейтрализации хромсодержащих отходов: 1 – загрузочная емкость; 2 – реактор-нейтрализатор; 3 – реактор-осветлитель; 4 – емкость фильтрата; 5 – реактор-восстановитель; 6 – фильтр тонкой очистки.

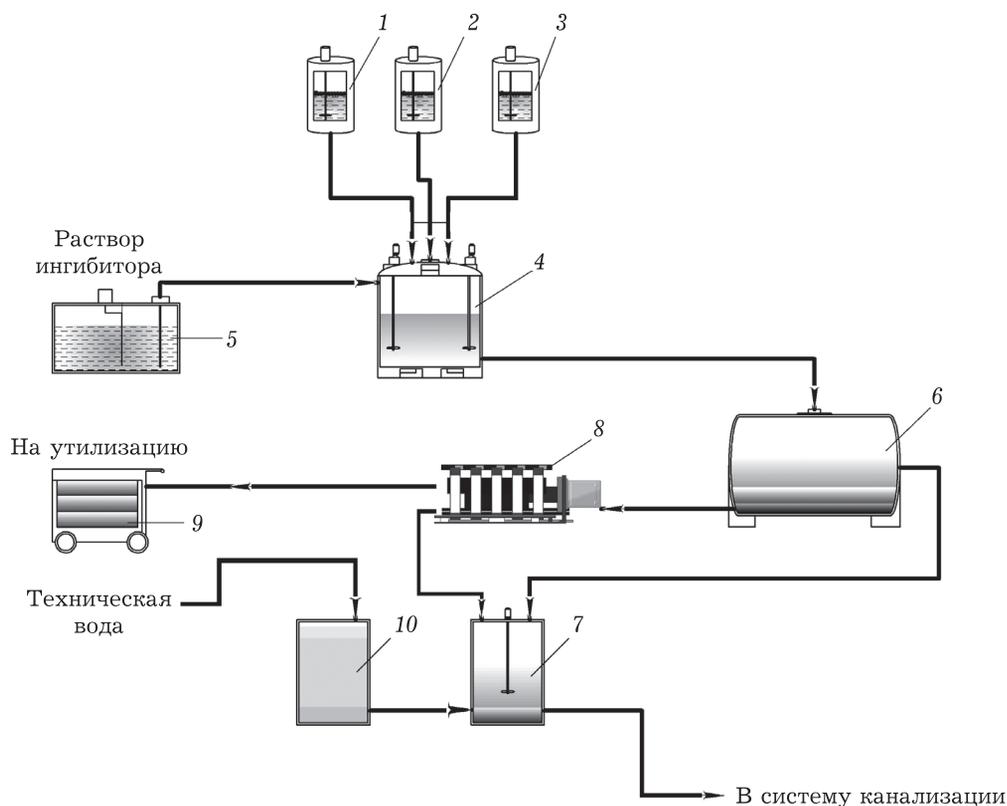


Рис. 2. Принципиальная схема опытно-промышленной установки для двухстадийной реагентной обработки хромосодержащего раствора ингибитора: 1–3 – реагентные емкости; 4 – реактор-нейтрализатор; 5 – емкость хранения ингибитора; 6 – реактор-осветлитель; 7 – реактор-накопитель; 8 – пресс-фильтр; 9 – тележка; 10 – емкость для технической воды.

Реагентную обработку производили в две стадии в следующей последовательности: восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} → регулирование pH → выдержка для прохождения реакции → осаждение гидроксидов ($\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$) → отстаивание → отделение твердого осадка от фильтра. Реагентная обработка проводилась при постоянном контроле pH среды, температуры, времени протекания реакции. В качестве основных реагентов использовали сульфит натрия или сульфат железа(II). Реагенты-восстановители подготавливались в виде 10%-го водного раствора в реагентной емкости (1), 20%-й раствор серной кислоты – в емкости (2), 20%-й раствор щелочи – в емкости (3) (см. рис. 2). Растворы готовились при постоянном перемешивании встроенными гидромешалками. Обработку раствора ингибитора производили в реакторе-нейтрализаторе (4). Раствор ингибитора подавался из емкости хранения (5) в необходимом объеме при помощи насоса. Реагенты в расчетном количестве подавались насосами-дозаторами. В реакторе-нейтрализаторе происходило образова-

ние осадка. Прореагировавший раствор сливался в реактор-осветлитель (6), в котором отстаивался до осаждения образующихся нерастворимых соединений (шламов). В дальнейшем осветленный раствор переводился в реактор-накопитель (7). В накопителе осветленный раствор при необходимости разбавлялся технической водой из емкости (10) для снижения солесодержания до норм ПДК, после чего сбрасывался в систему канализации. Шлам из реактора-осветлителя отводился на пресс-фильтр (8), затем выгружался из пресс-фильтра на тележку (9) и отправлялся на последующую переработку.

Проблема хранения или утилизации шламов представляет серьезную трудность на предприятиях, поэтому очень важен обоснованный выбор реагентов для обезвреживания хромосодержащих растворов с целью получения шламов, пригодных для дальнейшей переработки, в том числе использования их в качестве вторичных ресурсов. Для определения возможности глубокой переработки шламов, полученных в результате нейтрализации ингибитора, были проведены ис-

следования проб осадков. Результаты рентгенофазового анализа образцов шлама после прокаливания при температуре ~1000 °С показали наличие в образцах оксидов, способных восстанавливаться в процессе алюминиотермической реакции. Алюминиотермическое восстановление обезвоженного шлама предполагает получение продуктов, безопасных для окружающей среды и пригодных к дальнейшему использованию.

Анализ результатов испытаний опытно-промышленной установки и проведения обработки хромосодержащих отходов, в том числе ингибитора, показал, что восстановление протекает с высокой скоростью, при точном дозировании реагентов достигается высокая степень очистки. Существенным недостатком реагентной обработки в две стадии является образование больших объемов шламов, особенно после использования сульфата железа в качестве реагента-восстановителя. Помимо этого, осадок после обработки сульфатом железа приобретает рыхлую илистую консистенцию и труднее подвергается обезвреживанию.

ОПИСАНИЕ ОПЫТНОГО ПРОЦЕССА И РАБОТЫ УСТАНОВКИ

Технология

Апробация технологического процесса обезвреживания раствора ингибитора реагентным способом в одну стадию осуществлялась на реальных отходах, не имеющих ограничений по радиационной безопасности.

Перерабатываемый ингибитор представлял собой водный раствор хромата калия (K_2CrO_4), приготовленный в пресной воде. Основные элементы загрязнители раствора – анионы соединений шестивалентного хрома (CrO_4^{2-}). Содержание Cr(VI) в составе раствора определено в диапазоне значений 17.5–18.0 г/л. Присутствие радиоактивных элементов в растворе не выявлено, содержание остальных загрязнителей незначительное, pH раствора 9.3–9.5. Очищенный раствор должен соответствовать следующим показателям ПДК: Cr(III) не более 0.5, Cr(VI) не более 0.05, Fe не более 5 мг/л. Данные требования регламентируются нормами, утвержденными в Постановлении Правительства РФ от 22 мая 2020 г. № 728 [23]. Предельно допустимая концентрация Ва в сточных водах законодательно не установлена.

Определение концентрации Cr, Fe, Ва в пробах проводилось методом атомно-абсорбционного анализа с помощью спектрофотометра Thermo

Solaar M6 (США). Для оперативного получения данных непосредственно на предприятии содержание хрома(VI) оценивали с применением портативного мультипараметрового анализатора – колориметра HI 8320 (HANNA Instruments, США).

Важно отметить, что при выборе метода утилизации ингибитора помимо требований экологической безопасности учитывались его объем и концентрация. За основную технологию переработки была принята реагентная методика, основанная на переводе хромат-ионов в малорастворимые соединения (хромат бария). Основные операции технологического процесса представлены на рис. 3.

Для корректного расчета необходимого количества реагентов для обработки хромосодержащего ингибитора были проведены предварительные лабораторные исследования. Это позволило уменьшить перерасход реагентов и обеспечить экономию средств. В табл. 1 приведен список реактивов, их количество, требуемое для очистки 1 м³ ингибитора от шестивалентного хрома в одну стадию. Для оценки экономичности процесса приведена стоимость реагентов (см. табл. 1), необходимых для проведения процесса обработки в две стадии с применением сульфита натрия и сульфата железа в качестве основных реагентов-восстановителей. Двухстадийная обработка была реализована авторами статьи ранее на установках (см. рис. 1 и 2).

В качестве основного реагента для обработки в одну стадию использовался хлорид бария. Нейтрализацию ингибитора осуществляли путем осаждения Cr(VI) в форме малорастворимого хромата бария $BaCrO_4$ (ПП = $1.2 \cdot 10^{-10}$) [24]. Образовавшийся осадок отделяли отстаиванием и фильтрацией. Далее производилась доочистка надосадочной жидкости от остаточных количеств хрома и избытка бария.

Хлорид бария подготавливали в виде 20%-го водного раствора, дозировку брали с небольшим (3–10)%-м избытком, она составляла около 5 г на 1 г Cr(VI) для технического реактива. Теоретическая дозировка чистого хлорида бария для осаждения составляла 4 г на 1 г Cr(VI), для дигидрата хлорида бария – 4.7 г на 1 г Cr(VI).

Основная реакция, протекающая в процессе получения осадка:



Контроль дозировки хлорида бария при осаждении шестивалентного хрома осуществляли инструментальным методом (по изменению pH). В ходе работы обнаружены особенности изме-

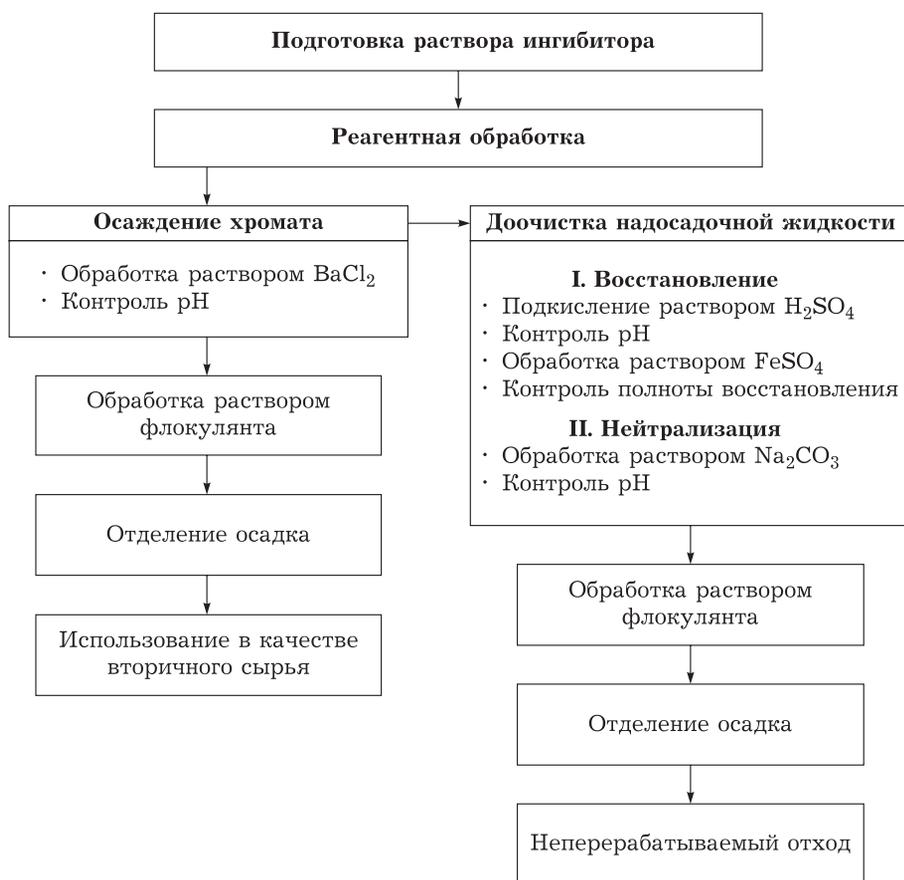


Рис. 3. Технологический процесс одностадийной переработки ингибитора.

нения pH при протекании основной реакции осаждения: при добавлении к ингибитору раствора хлорида бария наблюдался плавный постепенный подъем pH на 0,2–0,3 ед., вблизи точки эквивалентности происходил скачкообразный рост pH до 10,5–11,0 с последующим резким па-

дением до уровня <9. При этом исчезало желтое окрашивание раствора, что свидетельствовало об отсутствии шестивалентного хрома. Такое резкое изменение pH принимали за точку эквивалентности. Эффект был обнаружен и применен при реализации данной технологии для

ТАБЛИЦА 1

Реактивы для обработки 1 м³ ингибитора одно- и двухстадийными методами

Реактив	Обработка в одну стадию осадительным методом	Обработка в две стадии восстановительным методом		Стоимость* за 1 кг, руб.
Бария хлорид дигидрат, квалификация “техн.”, кг	85–95	–	–	174
Натрия сульфит, квалификация “техн.”, кг	0,1–0,5	65–75	–	150
Железный купорос (сульфат железа(II) гептагидрат), квалификация “техн.”, кг	0,03–0,1	–	290–330	69
Натрия карбонат, квалификация “техн.”, кг	2–4	–	–	73
Серная кислота, квалификация “техн.”, кг	0,8–1,0	85–90	–	54
Гидроксид натрия, квалификация “техн.”, кг	–	45–50	55–60	90
Флокулянт Praestol 650, кг:				
для осаждения	0,01–0,02	0,01–0,02	0,01–0,02	500
для доочистки	0,001–0,002	–	–	500
Общая стоимость обработки, тыс. руб./м ³	15,0–16,9	18,4–20,6	25,0–28,2	

Примечание. Прочерк – реактив в данном процессе не использовался.

* Приведена ориентировочная стоимость реактивов в 2024 г. для Дальневосточного федерального округа.

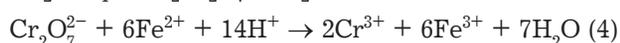
определения и контроля необходимого количества хлорида бария.

После завершения реакции осадок в виде взвеси отделяли осаждением и фильтрованием. Время осаждения зависело от объема обрабатываемого ингибитора, температуры, использования флокулянта, конструкции реактора-осадителя. Перед фильтрованием рекомендована обработка 0.1%-м раствором катионного коммерческого флокулянта Praestol 650 либо его аналога. Флокулянт добавляли в дозировке ~10 мл на 1 л рабочего раствора и механически перемешивали в течение 5 мин на малых оборотах (80–200 об/мин).

Надосадочную жидкость доочищали от остаточных количеств Cr(VI) и избытка бария. Остаточное содержание растворенного Cr(VI) в надосадочной жидкости составляло не более 1 мг/л.

Доочистка осуществлялась в два этапа (восстановление и нейтрализация). Первоначально надосадочную жидкость подкисляли серной кислотой до pH < 3. При этом происходил переход в раствор Cr(VI) из захваченных частиц хромата бария. После этого подкисленный раствор обрабатывался восстановителем. Для удаления небольших количеств шестивалентного хрома эффективно использование сульфата железа(II) в дозировке 30–50 г на 1 м³ обрабатываемого раствора. При этом происходило восстановление остаточных количеств Cr(VI) до Cr(III), окисление Fe(II) до Fe(III), а также связывание избыточного бария в виде нерастворимого BaSO₄ (ПП = 1.1 · 10⁻¹⁰) [24].

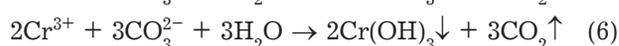
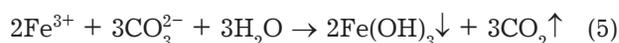
Доочистку надосадочной жидкости проводили по следующим реакциям:



Контроль полноты восстановления Cr(VI) осуществляли визуально – взятием пробы и проведением реакции с дифенилкарбазидом в присутствии серной кислоты. Малиновое окрашивание раствора свидетельствовало о наличии значительного количества остаточного шестивалентного хрома, розовое окрашивание – о небольшом его количестве. Если степень очистки раствора от Cr(VI) оказывалась недостаточной, добавляли дополнительную расчетную дозу раствора сульфата железа(II).

После восстановления проводили нейтрализацию очищенной воды раствором карбоната

натрия до pH 8–9. При этом ионы Fe³⁺ и Cr³⁺ выпадали в осадок в виде гидроксидов:



Избыток ионов Fe²⁺ и Ba²⁺ выводился в виде практически нерастворимых карбонатов:



Для BaCO₃ величина ПП = 5.1 · 10⁻⁹ [24]. Совместное присутствие нерастворимых солей бария и гидроксидов железа и хрома способствовало их взаимной коагуляции. Для улучшения осаждения нейтрализованную воду дополнительно обрабатывали раствором катионного флокулянта (Praestol 650) в дозировке 1–2 г/м³. Анализ очищенных стоков показал остаточные концентрации Cr(VI) не более 0.025, Cr(III) 0.1–0.3, Fe 0.1–0.3, Ba менее 2 мг/л, что не превышало установленные нормы ПДК.

Аппаратурное решение

Для реализации технологии переработки ингибитора разработана принципиальная технологическая схема опытной установки и подобрано соответствующее оборудование (рис. 4). Учитывая потенциальную опасность ингибитора и применяемых реагентов, требующую специальных мер предосторожности в процессе работы, оборудование было спроектировано с соблюдением всех необходимых мер безопасности для предотвращения возможных аварийных ситуаций, а также с особенным вниманием на удобство в управлении и обслуживании.

Приготовление раствора хлорида бария, основного реагента для осаждения хроматов, представляет трудности из-за его высокой токсичности. Для обеспечения безопасности и исключения ручного труда мешки с порошком хлорида бария распаковываются на участке подготовки реагентов, на котором предусмотрены мешкоопрокидыватель (1) и растариватель мешков с гибким шнеком (2). Раствор подготавливается на основе водопроводной воды в емкости разведения (3) при постоянном перемешивании мешалкой (M1) до полного растворения порошка BaCl₂.

Максимальный объем ингибитора, который может быть обработан за один раз в представленной установке, составляет 500 л. Перерабатываемый ингибитор из цистерн биологической защиты заливается в реактор-осадитель (4),

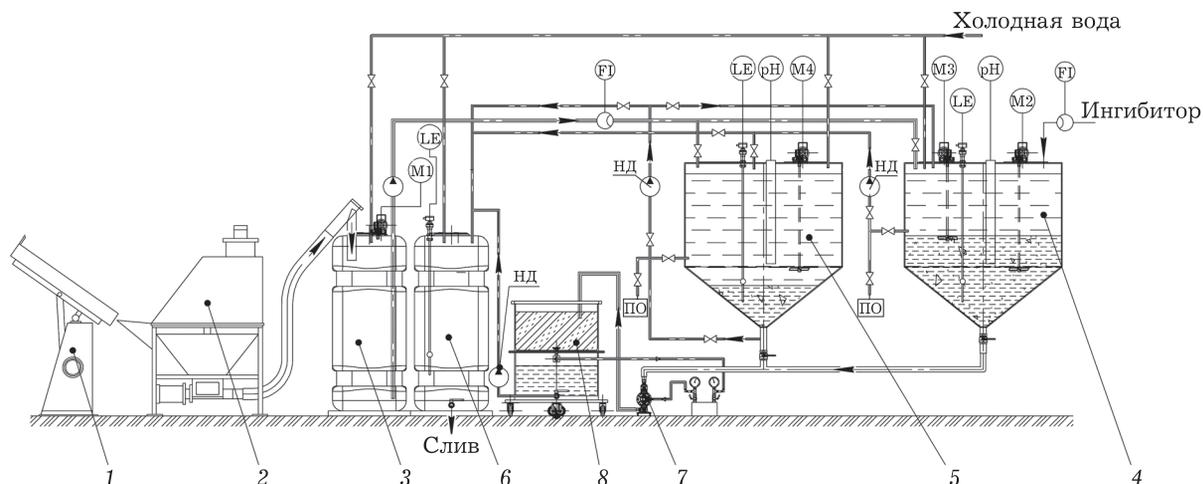


Рис. 4. Принципиальная схема опытной установки для одностадийной реагентной обработки ингибитора: 1 – мешкоопрокидыватель; 2 – растариватель мешков; 3 – емкость разведения; 4 – реактор-осадитель; 5 – реактор-нейтрализатор; 6 – накопитель; 7 – вакуумный насос; 8 – НУГЧ-фильтр (Nutsche filter); M1–M4 – электромеханические мешалки; pH – датчик pH-метра; LE – датчик уровня; HD – напорный насос; ПО – пробоотборник; FI – расходомер.

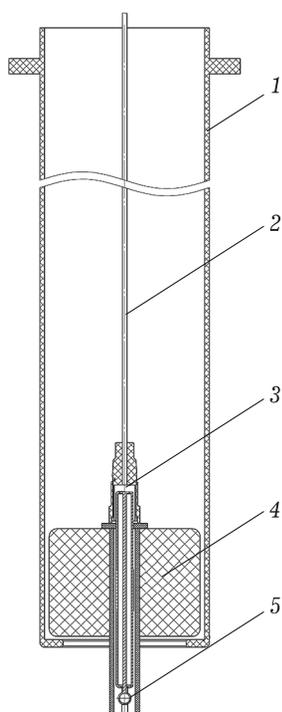


Рис. 5. Устройство для установки pH-метра: 1 – защитный кожух; 2 – кабель с датчиком pH; 3 – стеклянная трубка электрода; 4 – поплавок; 5 – pH-чувствительная мембрана.

предназначенный для удаления основного количества хрома из раствора и накопления осадка хромата бария. Реактор представляет собой цилиндрическую емкость с конусным дном из полупрозрачного пластика объемом 0.8 м^3 . Для перемешивания рабочей жидкости реактор

снабжен электромеханическими мешалками (M2) и (M3), а также датчиком pH-метра.

Датчик, который используется для определения уровня pH, обладает высокой чувствительностью к внешним условиям. Особенно следует отметить, что работающие электромешалки могут оказывать негативное воздействие на его функционирование. По этой причине в конструкции реактора предусмотрен защитный кожух, предназначенный для размещения кабеля с датчиком pH. Стеклянная трубка электрода в защитной оболочке устанавливается в поплавке (рис. 5). Такое размещение датчика обеспечивает возможность проведения измерений, независимо от уровня раствора в реакторе, позволяет непрерывно осуществлять замеры, не извлекая датчик из защитного кожуха, а также защищает его от внешних воздействий, таких как вибрации, и обеспечивает изоляцию от возможных механических повреждений.

К реактору-осадителю (4) подведены трубопроводы от емкости разведения (3) с раствором хлорида бария (см. рис. 4). Подача раствора хлорида бария из емкости разведения в реактор-осадитель регулируется расходомером (FI) и производится насосом (HD) или самотеком. Ингибитор подается внешним насосом. Контроль объема подаваемого ингибитора осуществляется по расходомеру, контроль объема раствора в реакторе – по датчику уровня (LE).

После завершения реакции образования осадка BaCrO_4 он отделяется отстаиванием в реак-

торе (4). Забор проб для контроля производится вручную через пробоотборник (ПО).

Для доочистки раствор из реактора (4) подается в реактор-нейтрализатор (5), снабженный электромеханической мешалкой (М4) и датчиком рН-метра. Для снижения загрязнения жидкости взмученным осадком целесообразно слив производить с применением засыпного гравий-песчаного фильтра. Заполнение реактора (5) регулируется поплавковым датчиком уровня (LE). Подача реагентов – растворов кислоты, восстановителя (сульфата железа), карбоната натрия и флокулянта, осуществляется вручную через люк в крышке реактора.

По окончании доочистки раствора в реакторе-нейтрализаторе (5) производится слив очищенной воды в накопитель (6). Заполнение накопителя регулируется поплавковым датчиком уровня (LE), слив очищенной воды в канализацию производится самотеком или напорным насосом.

Для обезвоживания осадков, образующихся после проведения основной обработки в реакторе (4) и после доочистки в реакторе (5), обводненные осадки перекачиваются вакуумным насосом (7) на НУТЧ-фильтры (Nutsche filter) (8). При прохождении осадков через НУТЧ-фильтр значительно сокращается их объем, снижается влажность, облегчается их последующая обработка и утилизация.

Продукты переработки

Опыт обработки ингибитора с концентрацией шестивалентного хрома 17.5–18.0 г/л показал, что после нейтрализации 1 м³ ингибитора получают следующие продукты и отходы: сточная вода в объеме 1.5–2 м³, осадок хромата бария массой 100–130 кг, шлам – до 10 кг.

Сточная вода содержит хлорид калия в концентрации 20–30 г/л. Она может быть слита в систему канализации предприятия или может быть утилизирована в качестве калийного удобрения. Содержание Cr(VI), Ba и Fe в сточной воде не превышает предельные нормативы [23].

Осадок хромата бария с влажностью 20–50 % относится к отходам I класса опасности. Влажный осадок представляет собой сырье, которое может быть использовано в качестве пигмента для изготовления антикоррозионных покрытий [25], корректора концентраций растворов гальванических ванн хромирования (поглотитель сульфатов) [26], компонента пиротехнических составов (воспламенительных и замедли-

тельных) [27, 28], а также сырья для получения металлического хрома и его соединений. Для доведения до состояния товарного продукта потребуется дополнительная промывка осадка и сушка.

Шлам массой от 1 до 10 кг содержит сульфат и карбонат бария, а также примеси гидроксидов железа(III), гидроксидов хрома(III), и карбоната железа(II). Масса образующегося шлама зависит от избытка хлорида бария, который используется как основной реагент для осаждения хроматов. Шлам представляет перерабатываемый отход III–IV класса опасности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обезвреживание хромсодержащего раствора ингибитора на опытной установке путем реагентной обработки с использованием хлорида бария в качестве основного реагента позволило достичь положительных результатов с точки зрения экологической безопасности, эффективности, экономии ресурсов, минимизации отходов. Опытная установка проста в управлении и обслуживании, позволяет контролировать процесс.

Хлорид бария подается в виде 20%-го водного раствора к хромсодержащему ингибитору под контролем рН и температуры. В результате образуется тяжелый осадок хромата бария, который может быть легко отфильтрован и удален из раствора. Сульфат железа(II) используется в небольшом количестве при необходимости дополнительной очистки раствора от остатков хрома и избытка бария.

Одностадийная реагентная обработка хромсодержащего ингибитора путем прямого осаждения хроматов обладает преимуществами перед двухстадийной реагентной обработкой, поскольку исключает дополнительный этап восстановления шестивалентного хрома, тем самым сокращая количество технологических операций. Процесс становится проще и быстрее. Кроме того, значительно снижаются затраты на реагенты и их подготовку. С учетом того, что в производственных условиях было переработано 40 м³ ингибитора, экономия средств только на реагенты составила 136–148 тыс. руб. в сравнении с двухстадийной обработкой сульфитом натрия и 400–452 тыс. руб. – сульфатом железа. Более того, при прямом осаждении соединений хрома существенно снижается объем образующихся осадков, требующих последующей переработки, промывки, обезвоживания, утилизации или хра-

нения. Это является одним из ключевых преимуществ, поскольку снижение объема отходов снижает нагрузку на окружающую среду.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при разработке технологий и оборудования для очистки жидких хромосодержащих отходов с использованием реагентных и комбинированных методов обработки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Куликов К. Н., Богданов Г. А., Захаров А. А. Особенности обращения с ингибитором ЦБЗ при ремонте АПЛ третьего поколения // Труды ОАО «НИПТБ «Онега». Вып. 8. Технологическое обеспечение судоремонта. Северодвинск: ОСК, 2013. С. 25–30.
- Куликов К. Н., Петров С. А., Родин Г. А. Методика формирования комплекса переработки жидких опасных отходов, образующихся на стадиях жизненного цикла кораблей и судов с ЯЭУ // Безопасность жизнедеятельности. 2019. № 8 (224). С. 14–24.
- Ахмадуллина Ф. Ю., Федотова Л. А., Закиров Р. К. Реагентная очистка сточных вод от тяжелых металлов: теоретические основы, материальные расчеты: учеб. пособие. Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. 91 с.
- Пат. RU 2075455 C1, 1997.
- Пат. SU 1323537 A1, 1987.
- Озерянская В. В., Рыбалкина И. С., Филипенко Н. Л., Медведева В. А. Исследование процессов очистки хромосодержащих гальванических стоков комбинацией реагентного и флотационного методов // Вестн. Донского гос. техн. ун-та. 2011. Т. 11, № 8-2 (59). С. 1385–1390.
- Щетинская О. С., Соболева О. А. Очистка сточных вод от соединений хрома с помощью шунгита // Вестн. технолог. ун-та. 2017. Т. 20, № 20. С. 128–132.
- Заикин А. Е. Сорбционная очистка стоков гальванического производства от ионов хрома активированным алюмосиликатным адсорбентом // Изв. Петербургского ун-та путей сообщения. 2006. № 3 (8). С. 60–66.
- Адрышев А. К., Даумова Г. К., Хайруллина А. А. Применение модифицированных сорбентов для повышения эффективности очистки хромосодержащих сточных вод гальванических производств // Наука и мир. 2014. № 3-1 (7). С. 115–120.
- Шарапова Л. М., Шайхив И. Г., Шакиров Ф. Ф., Ахмадиев М. Г. Исследование восстановления ионов хрома опилками деревьев и традиционными реагентами // Вода: химия и экология. 2015. № 11 (89). С. 81–87.
- Соловьева Ю. В., Юстратов В. П., Горелкина А. К., Тимошук И. В., Беляева О. В. Сорбент для очистки хромосодержащих сточных вод // Междунар. науч.-исслед. журн. 2022. № 7-2 (121). С. 75–79.
- Ольшанская Л. Н., Тильтигин И. А., Осипова Т. В. Повышение эффективности очистки хромосодержащих сточных вод гальванопроизводств // Инноватика и экспертиза: науч. труды. 2020. № 1 (29). С. 144–151.
- Халтурина Т. И., Третьяков С. Г., Войтов Е. Л., Чурбакова О. В. Совместное электрокоагуляционное обезвреживание маслэмульсионных и хромосодержащих сточных вод металлургического завода с использованием асимметричного тока // Изв. высш. учеб. заведений. Стр.-во. 2019. № 11 (731). С. 63–73.
- Бусарев А. В., Селюгин А. С., Сундукова Е. Н., Тухбатуллин Р. Ф. К вопросу очистки хромосодержащих сточных вод // Фундам. исслед. 2016. № 6-1. С. 36–41.
- Муллагаев М. С., Векслер Г. Б. Гальванокоагуляционная очистка хромосодержащих сточных вод // Экология и пром-сть России. 2018. Т. 22, № 8. С. 8–13.
- Фазлутдинов К. К., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н. Утилизация хромосодержащих стоков. Часть 1. Структура и состав осадков при восстановлении хрома(VI) железной стружкой в серноокислых растворах // Бултеровские сообщ. 2014. Т. 37, № 2. С. 10–17.
- Фазлутдинов К. К., Марков В. Ф., Горохов А. В., Маскаева Л. Н. Утилизация растворов Cr(VI) с использованием стальной стружки // Журн. приклад. химии. 2016. Т. 89, № 8. С. 971–977.
- Mnif A., Bejaoui I., Mouelhi M., Hamrouni B. Hexavalent chromium removal from model water and car shock absorber factory effluent by nanofiltration and reverse osmosis membrane // Int. J. Anal. Chem. 2017. Art. 7415708.
- Цыбульская О. Н., Ксеник Т. В., Юдаков А. А., Кисель А. А. Опыт применения реагентной технологии для нейтрализации хромосодержащих технологических растворов в производственных условиях // Хим. технология. 2019. Т. 20, № 13. С. 605–611.
- Цыбульская О. Н., Ксеник Т. В., Кисель А. А., Юдаков А. А., Перфильев А. В. Доработка технологических узлов опытно-промышленной установки для обезвреживания опасных отходов производства // Вестн. Дальневосточного отд-ния Рос. акад. наук. 2020. № 1 (209). С. 38–45.
- Tsybul'skaya O. N., Ksenik T. V., Yudakov A. A., Slesarenko V. V. Reagent decontamination of liquid chrome-containing industrial wastes // Environ. Technol. Innovation. 2019. Vol. 13. P. 1–10.
- Цыбульская О. Н., Ксеник Т. В., Юдаков А. А., Перфильев А. В., Кисель А. А., Кайдалова Т. А. Нейтрализация хромосодержащих растворов ингибиторов реагентными методами // Вестн. Дальневосточного отд-ния Российской акад. наук. 2017. № 6 (196). С. 81–88.
- Об утверждении Правил осуществления контроля состава и свойств сточных вод и о внесении изменений и признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации: постановление Правительства РФ от 22 мая 2020 г. № 728. Доступ из информ.-правового портала «ГАРАНТ.РУ» URL: <https://base.garant.ru/74172245/?ysclid=m7a4k7hxi4771483847> (дата обращения: 22.04.2024).
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.
- Коврижкина Н. А., Кузнецова В. А., Силаева А. А., Емельянов В. В. Поиск альтернативы хроматным пигментам (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. журн. 2020. № 12 (94). С. 96–107. URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1632 (дата обращения: 22.04.2024).
- Pat. US 5207890 A, 1993.
- Пат. RU 2386608 C1, 2010.
- Пат. RU 2545335 C1, 2015.

Поступила в редакцию 24.04.2024

Одобрена после рецензирования 25.07.2024

Принята к публикации 30.08.2024