

УДК 577.4.:628.19.628.31.(541.1)

**ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ  
СПОСОБЫ РЕКУПЕРАЦИИ  
ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД**

Канд.техн.наук А.Сарсенов

*Описаны научные основы экстракционных и сорбционных технологий извлечения соединений хрома (VI) из промышленных стоков при переработке хромовых руд, а также способов очистки загрязненных хроматами природных вод. Приводятся данные по химсоставу образующихся соединений, кинетике и механизму протекающих процессов. Разработаны технологические схемы экстракционно-сорбционной рекуперации вод с получением концентрированных растворов хроматов, возвращаемых в технологический цикл и очищенных технических вод. Рассмотрены вопросы экономической эффективности разработанных технологий и их химической безопасности.*

В работе использовали сульфат технического метилтриалкиламмония (МТАА). Это новый экстрагент многоцелевого назначения, применяемый в виде 0,06 М раствора в инертном разбавителе (бензоле, толуоле, керосине), а также в его смеси с трибутилфосфатом (ТБФ) и органическими кислотами.

Показано, что из щелочных растворов с  $\text{pH} = 8,5$  экстрагируются  $\text{CrO}_4^{2-}$  анионы с образованием монохромата МТАА, из нейтральных растворов извлекаются  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{HCrO}_4^-$  анионы с последующей полимеризацией  $\text{HCrO}_4^-$  в органической фазе до полихроматов состава  $(\text{R}_4\text{N})_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ , где  $n=2,3$ ; из сернокислых растворов - полихроматы состава  $(\text{R}_4\text{N})_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ , где  $n=2-4$ ; из карбонатных растворов монохромат и полихроматы МТА при увеличении содержания бикарбонат ионов в системе, т.к. протон минеральной кислоты способствует полимеризации анионов хромовых кислот.

За счет целенаправленной полимеризации Cr (VI) в органической фазе разработан новый эффективный способ экстракционного извлечения Cr (VI) сульфатом МТАА. Экстракцию хрома (VI) из водных сред

сложного солевого состава эффективно проводить раствором сульфата МТАА в инертном органическом растворителе, предварительно обработанном 1,0-10,0 М серной кислотой при соотношении объемов органической и водной фаз 1:1 - 1:10. Расход экстрагента в этом случае уменьшается на 30-50%, а остаточная концентрация хрома в растворе снижается на три порядка. Способ позволяет значительно повысить ёмкость экстрагента и степень извлечения Cr (VI). Новизна способа подтверждена авторским свидетельством № 1318615.

Установлено, что процесс реэкстракции определяется анионообменным замещением оксихромовых анионов и деполимеризацией полихроматов МТАА в присутствии щелочных реагентов. Реэкстракция хрома (VI) увеличивается с ростом концентрации неорганической соли, уменьшением степени гидратации обмениваемого аниона и понижением активности воды в равновесном водном растворе; реэкстракция полихроматов увеличивается с ростом концентрации щелочного агента в водной фазе и степени полимеризации в органической фазе.

Экстракция Cr (VI) из водных растворов сопровождается физической растворимостью и капельным уносом сульфата МТАА в рафинад, для очистки его от экстрагента исследовали сорбцию сульфата МТАА на АУ и катионитов КУ-2 и КУ-3. Сорбцию проводили в динамических условиях при различных скоростях пропускания раствора. Установлено, что катиониты обладают лучшей поглощающей способностью, чем АУ. Динамическая обменная ёмкость (ДОЁ) для КУ-2 равна 0,654мМ/мл до проскока и 1,23мМ/мл до насыщения. Адсорбционная ёмкость АУ до проскока невелика и составляет в мг/мл: 0,308 - для АДБ; 0,003 - АР-3; 0,010 для КАД-иодного, а полные обменные ёмкости до насыщения 0,40; 0,16; 0,14 соответственно.

Учитывая меньшую стоимость АУ по сравнению с КУ-23 и КУ-2, экономически выгоднее проводить предварительную грубую очистку растворов от сульфата МТАА на АУ, а тонкую доочистку на катионитах. Сорбция МТАА на КУ-2 (КУ-23) описывается уравнением модели внутридиффузионной лимитирующей стадии.

Результаты исследований явились основой разработки способа обезвреживания хромосодержащих отходов и подземных вод с последующей утилизацией их в циклах возврата.

Для работы использовались шламы следующего состава в %: CrO<sub>3</sub> общий - 9,8; CrO<sub>3</sub> водорастворимый - 3,4; CrO<sub>3</sub> кислоторастворимый - 1,6; CaO<sub>акт</sub> - 2,37; CaO<sub>общ</sub> - 21,4; MgO - 35,7; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10,2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2,85; оксид кремния - 4,8.

Выщелачивание Cr (VI) из шлама при соотношении Т:Ж = 1:4, комнатной температуре и интенсивном перемешивании в течение 30 мин различными реагентами привело к получению растворов со следующим содержанием CrO<sub>3</sub> (г/л): 3,5м H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 4,84; 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 4,05; 30% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 4,00; вода - 3,08. После экстракции полученных растворов 0,5 м сульфатом МТАА в толуоле (0:В= 1:10) остаточная концентрация Cr (VI) соответст-

венно составила в г/л: 0.00015; 0.1; 0.9 и 0.00001 за одну ступень экстракции. Затем эти растворы, репульпаты, СВ шламовых прудов АЗХС (16.8г/л  $\text{CrO}_3$ ) и подземные воды в цехе химводоочистки АТЭЦ РУ "Запказэнерго" (85.5 мг/л  $\text{Cr(VI)}$ ) подвергали экстракционно-сорбционной переработке по технологической схеме, изображенной на рисунке.

При организации противоточной экстракции на 3-х ступенях достигается значительное извлечение и концентрирование  $\text{Cr(VI)}$ . После сорбционной очистки на АУ, полученная вода содержит хром и сульфат МТАА в количествах, меньших ПДК для технической воды (0.1 мг/л). Максимальное концентрирование в органической фазе достигнуто 165.0 г/л  $\text{CrO}_3$  (из СВ шламовых прудов). При очистке их и модельных растворов (до 0.5 г/л  $\text{Cr(VI)}$ ) получены реэкстракты, содержащие от 13 до 55.7 г/л  $\text{CrO}_3$ . Растворы с концентрацией 50-60 г/л  $\text{CrO}_3$  могут быть использованы в монохроматном производстве АЗХС без дополнительного концентрирования.

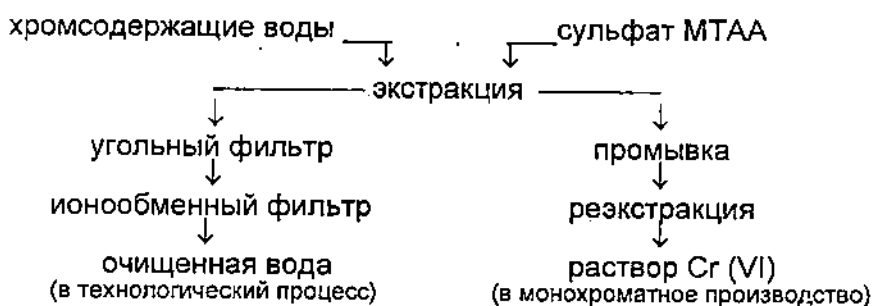


Рис. Вариант технологической схемы извлечения соединений хрома из водных растворов

При реэкстракции 6 М раствором гидроксида натрия органической фазы, содержащей 6.79 г/л  $\text{Cr(VI)}$  (при О:В = 10:1, времени контакта 5 мин и отстоя 20 мин) получен реэкстракт с концентрацией 55.8г/л  $\text{Cr(VI)}$ . Предлагаемый способ позволяет проводить очистку СВ и ПВ с утилизацией  $\text{Cr(VI)}$ , и дает большой эколого-экономический эффект, особенно на оборотных и сточных водах. Ожидаемый эффект по АЗХС равен 119 млн.тенге/год. Метод применялся также для извлечения  $\text{CrO}_3$  из ванн хромирования в гальваническом производстве.

Показана принципиальная возможность его применения для регенерации  $\text{CrO}_3$ . Новизна метода переработки технических вод защищена авторским свидетельством № 1318615. Общими недостатками данного метода является окисление МТАА  $\text{Cr(VI)}$  в органической фазе и повышенная растворимость МТАА в водной фазе (до 2-3 г/л), которые не позволяют применять метод для очистки питьевых вод.

В процессах ионообменной очистки сточных вод от хрома (VI)

широкое применение нашли высокоосновные иониты на основе сополимера стирола с дивинилбензолом, содержащие группы триметиламмония (марка АВ-17). Однако существенным недостатком ионитов типа АВ является их малая химическая и гидролитическая устойчивость. С целью устранения этого недостатка следует применять низкоосновные иониты, как это показано ниже.

В данной работе для исследования выбран низкоосновной ионит АН-18-10П. Сравнительное изучение в статических условиях сорбционной способности различных слабоосновных анионитов показало, что сорбенты типа АН с высокой эффективностью способны извлекать соединения хрома (VI) с коэффициентом распределения  $K_p > 10^4$ , причем максимальными характеристиками обладают аниониты типа АН-18.

Изучение кислотно - основного равновесия промышленных марок анионитов с различной структурой функциональных групп показало, что все исследуемые аниониты являются полифункциональными. С учетом полифункциональности исследованных анионитов, впервые рассчитаны величины констант диссоциации  $pK$  ионогенных групп и показано, что у всех исследуемых анионитов основность аминогрупп последовательно убывает при переходе от четвертичных к первичным аминогруппам.

Для выяснения влияния кислотности среды на сорбционные свойства указанных анионитов в статических условиях изучена зависимость сорбционной способности ионитов по аниону хрома от pH исходных и равновесных растворов. Установлено, что четкое выраженный максимум сорбции достигается в области pH равновесного раствора 4-6, который не зависит от структуры функциональных групп. Максимальные коэффициенты распределения для анионитов типа АН-18 значительно выше (почти в 8 раз), чем для остальных типов низкоосновных анионообменных сорбентов и незначительно отличаются от коэффициентов распределения для высокоосновных анионитов АВ-17 и АМ. Экстремальный характер зависимости  $K_p$ , как функции pH, обусловлен как состоянием хромат-ионов в растворе, так и степенью диссоциации функциональных групп сорбентов. Сорбция хрома низкоосновными анионитами, при pH=6-8, происходит практически без изменения кислотности среды в отличие от высокоосновных анионитов. Это свойство низкоосновных анионитов имеет решающее практическое значение при очистке воды.

Рассмотрение экстремальных изотерм сорбции показало, что статическая ёмкость низкоосновных сорбентов по хрому (VI) в 1.10±1.15 раза больше их ёмкости по 0.1 и HCl, которое соответствует содержанию аминогрупп в структуре. Для высокоосновных сорбентов (АВ и АМ) ёмкость по хрому почти в 2 раза выше, чем  $COE^{HCl}$ . Полученные результаты позволяют предположить, что при высоких степенях заполнения сорбентов хромом(VI) происходит полимеризация хроматов в фазе сорбента, причем для высокоосновных образуются три- и тетра-хроматы, а для низкоосновных, в основном, бихроматы.

Математическая обработка изотерм сорбции позволило подтвердить механизм взаимодействия хромат-анионов с функциональными группами низко- и высокоосновных анионитов, включающий образование, первоначально, монохроматного иона, а затем его полимеризацию в фазе сорбента.

ИК - спектроскопическое исследование анионитов с различной структурой функциональных групп и степенью зарядки анионом хрома показало образование монохроматов и полихроматов при малых и высоких степенях заполнения соответственно.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности использования практически всех известных низкоосновных анионитов полимеризационного типа для концентрирования хрома из водных растворов, так как по максимальной ёмкости они не уступают, а в некоторых случаях и превосходят высокоосновные аниониты. Высокая концентрирующая способность низкоосновных анионитов по хрому (VI) обусловлена особенностями его структуры, а именно, соотношением третичных и четвертичных аминогрупп равном (3-6):1.

На основании этих данных разработан способ извлечения Cr(VI) низкоосновными анионитами из слабокислых сред, который защищен авторским свидетельством №1225617.

Исследование динамических закономерностей сорбции хрома на АН-18 проведено при варьировании скорости потока жидкости ( $w$ ), исходной концентрации хрома в растворе ( $C_0$ ) и температуры. Описание экспериментальных динамических кривых проведено с использованием уравнения для процессов, протекающих во внутридиффузионной области. Расчеты проведенные на ЭЦВМ "Электроника" ДЗ-26, по радиально-сеточному методу, показали, что выбранная модель адекватно, с высокими коэффициентами корреляции ( $r_{\text{корр.}} > 0,97$ ), описывает исследуемый процесс при температуре 25°-50°С, подтверждая внутридиффузионный характер сорбции.

На основании полученных результатов, методом регрессионного анализа получено следующее оптимальное регрессионное уравнение:

$$\ln V_{\text{проск.}} = 1,40 \ln V_{\text{кол.}}/C_0 - 0,83 \ln w + 2,97; (r_{\text{корр.}} = 0,986),$$

которое позволяет с достаточной для практических целей точностью ( $r_{\text{корр.}} > 0,95$ ) прогнозировать величину  $V_{\text{пр.}}$  в зависимости от объема колонки, исходной концентрации извлекаемого компонента и скорости течения жидкости.

Изучение процесса регенерации сорбентов проводили в динамических условиях на анионитах АН-18 и АВ-17 с различной степенью зарядки. В качестве описываемого параметра была выбрана степень регенерации ( $Y\%$ ), а в качестве входных параметров процесса регенерации анионитов были выбраны концентрации хрома в сорбенте ( $X_1$  мг/г) и скорость пропускания раствора ( $X_2$  мл/мин).

Получены следующие уравнения регрессии:  
для АН-18-10П:

$$Y_1 = 83,34 + 0,41X_1 - 0,55X_2 - 0,0065X_1X_2 \quad (X_1=1\text{мг/г});$$

$$Y_2 = 86,80 + 0,40X_1 - 1,10X_2 - 0,160X_1X_2, \quad (X_1=10\text{мг/г});$$

для АВ-17:

$$Y_3 = 87,57 + 0,42X_1 - 3,42X_2 + 0,170X_1X_2, \quad (X_1=10\text{мг/г}).$$

Проведенный комплекс исследований по изучению физико-химических закономерностей процесса сорбции хрома (VI) позволил установить высокую эффективность промышленного макропористого анионита типа АН-18 с группами диметиламина, который был использован в качестве сорбента при проведении опытно-промышленных исследований.

В технологии АЗХС применяют большие количества водного пара, который после его использования, в виде концентратов, должен быть возвращен на ТЭЦ г.Актюбинска. Однако, вследствие коррозии аппаратуры и аварий, содержание хрома в конденсате достигает 2-3 мг/л, и использование его в дальнейшем не представляется возможным, что наносит АЗХС экономический ущерб. Испытания ионообменного способа извлечения соединений хрома (VI) из возвратного конденсата показали, что происходит очистка конденсата ниже уровней ПДК. Проведена регенерация ионита, который был применен для очистки конденсата на АЗХС. После промывки ионита раствором NaOH, а затем водой, до нейтральной реакции, сорбционная способность ионита по хрому (VI) была полностью восстановлена.

В химическом цехе АТЭЦ разработанный метод извлечения хрома из природных (подземных) вод испытан в технологической схеме их обессоливания.

Проведенные испытания показали, что сорбционная способность анионита по хромат- иону в значительной степени определяется концентрацией солей жесткости. Снижение последних от 5-6 мг-экв/л до значений 0,5 мг-экв/л приводит к увеличению сорбционной емкости анионита в 6 раз. Поэтому целесообразно проводить очистку воды от хрома (VI) после ее соответствующего умягчения на действующих ионообменных фильтрах химцеха АТЭЦ. Элюат направляется на АЗХС для извлечения хрома (VI).

Предотвращенный ущерб при внедрении способа составит 2,45 млн.тенге/год.

#### Литература

1. А.С. № 1318615 . Способ извлечения шестивалентного хрома из водных растворов. // Сарсенов А. М., Степанов С. И., Рсымбетова
2. А.С. № 1225617 . Способ извлечения хрома (VI) из слабокислых

- водных растворов. // Ягодин Г. А., Сарсенов А. М., Генрих И. А. и др. (Опубл. 22.12.85)
3. А.С. № 1489775 Крем для защиты рук от металлов сенсибилизаторов. // Сарсенов А. М., Юртов Е. В., Гулина К. Н. и др. (опуб. 11.03.87)
  4. Сарсенов А. М. . Очистка питьевых и технических вод от токсичных загрязнений в регионе Западного Казахстана. // (Аналит. спр.) КазГОСИНТИ, АОМ ЦНТИ, Актюбинск, 1994, (брошюра).
  5. Сарсенов А. М. Экстракционные и сорбционные методы защиты водных ресурсов и населения от соединений шестивалентного хрома. // (Аналит.спр.), КазГОСИНТИ АОМ ЦНТИ, 1996, (брошюра).
  6. Сарсенов А.М. Рекуперация техногенных отходов и загрязненных природных вод Западного Казахстана. - Алматы-Актобе, АОЦ КазГОСИНТИ, 1999, 217 с. (монография).

Актюбинский университет им.К.Жубанова

**ҚҰРАМЫНДА ХРОМЫ БАР ҚАЛДЫҚ ЖӘНЕ ТАБИҒЫ  
СУЛАРДЫҢ ЭКСТРАЦИЯЛЫҚ ПЕН СОРБЦИЯЛЫҚ  
ТӘСІЛДЕРІМЕН ҚАЙТА ӨНДІРУ**

Техн.ғыл.канд. А.Сәрсенов

Хром қорлары өндірісінде шайын суларының құрамынан хромды алудың экстракциялық және сорбциялық технологиясының ғылыми негіздері сипатталған сонымен қатар хромабтармен ластанған табиғы сулардың тазалау әдісі берілген. Келтірілген әдістердің технологиялық схемалары берілген, тазаланып алынған табиғы сулармен хроматтардың технологиялық процеске қайта пайдалану әдісі зерттелген. Химиялық қауыпсіздік пен ұсынылған технологиясымен экономикалық тиімділігі көрсетілген.