

УДК 628.356.4: [546.56 + 546.76] : 677.027.074

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ  
СПОСОБА ЩЕЛОЧНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД  
ОТДЕЛОЧНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ  
ОТ ИОНОВ ХРОМА (III)**

*Н.Н.ПАВЛОВ, В.В.ПАВЛОВА, Э.А.РОДИОНОВА, Л.В.КОРОБКО*

**(Московский государственный текстильный университет им. А.Н.Косыгина)**

В отделочных производствах текстильной промышленности основным источником загрязнения сточных и технологических вод ионами алюминия, хрома (III), меди и цинка являются красильно-промывные цехи [1]. Кроме этого, ионы хрома (III) в больших количествах появляются в технологических растворах, полученных после расхромлирования печатных валов соляной кислотой, а также в

сточных водах после противогнилостной обработки хлопчатобумажных тканей специального назначения с помощью водных растворов дихромата натрия и сульфата меди [2].

Как показано ранее [3], наиболее экономичный способ очистки промышленных вод от ионов тяжелых металлов заключается в осаждении этих ионов с помощью щелочных реагентов в виде гидроксидов.

Это объясняется как низкой растворимостью гидроксидов тяжелых металлов, обеспечивающей достаточно высокую полноту очистки воды, так и их легкой растворимостью в кислотах, что облегчает дальнейшую утилизацию таких отходов. Однако осаждение ионов хрома из растворов в виде гидроксида затруднено вследствие его амфотерного характера, объясняющего недостаточную полноту осаждения  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , который начинает растворяться при добавлении к раствору избытка щелочи.

Для нахождения возможности осуществления достаточно полного выделения ионов хрома из сточных вод в виде  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  изучали различные пути его образования

С целью исследований готовили модельные подкисленные серной кислотой растворы  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , содержащие 9,51 г/л этой соли, что соответствует  $C_M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,02426$  моль/л. Молярную концентрацию соли хрома ( $C_M$ ) определяли методом трилометрии [4].

Для определения полноты осаждения ионов  $\text{Cr}(\text{III})$  щелочью брали по 10 мл приготовленного раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и добавляли к ним определенные объемы растворов  $\text{NaOH}$  с молярными концентрациями  $C_M$ , равными 0,1 (4г/л); 0,25 (10г/л); 0,5 (20г/л) и 1,0 моль/л (40г/л). Для полного перевода ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  при  $C_M(\text{Cr}^{3+}) = 2C_M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,04852$  моль/л для  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  в случае  $C_M(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/л по расчету требовалось 14,56 мл этого раствора, при  $C_M(\text{NaOH}) = 0,25$  – 5,82 мл, при  $C_M(\text{NaOH}) = 0,5$  – 2,91 мл и при  $C_M(\text{NaOH}) = 1,0$  – 1,46 мл. Поэтому к 10 мл приготовленного раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  добавляли по 0,5; 1,46; 2,91; 4,0; 5,82; 7,0; 14,56 и 16 мл растворов щелочи. После добавления щелочи через 1ч созревания раствор отфильтровывали с помощью воронки Бюхнера и определяли в фильтрате остаточное содержание ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Полученные результаты по остаточным молярным концентрациям ионов хрома(III) приведены на рис.1 ( $C_M(\text{NaOH})$ , моль/л: 1– 0,1 (●); 2– 0,25 (Δ); 3– 0,5 (○); 4– 1,0 (▲)).

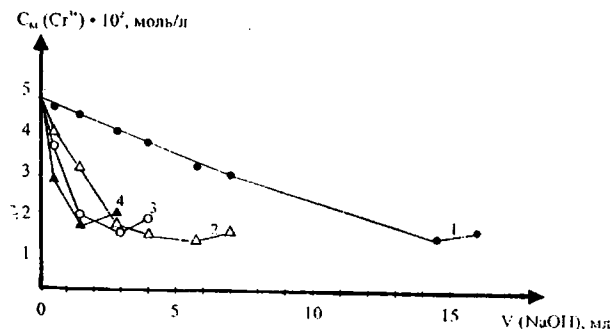


Рис. 1

Анализ полученных данных показывает, что при достижении точки эквивалентности при добавлении щелочи к раствору соли хрома(III) – на 1 ион  $\text{Cr}^{3+}$  – 3 иона  $\text{OH}^-$  – полнота осаждения  $\text{Cr}^{3+}$  не превышает 70,5%, что объясняется амфотерностью характера  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и его растворением в избытке щелочи с образованием анионных гидроксокомплексов:  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^- = [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ . С увеличением  $C_M(\text{NaOH})$  до 1 моль/л этот процесс усиливается и полнота осаждения снижается до 65,5%.

Таким образом, основной проблемой наиболее полного осаждения амфотерного гидроксида металла является размытость точки эквивалентности, так как еще до ее достижения образуются анионные комплексы и осадок начинает растворяться.

Известен метод [3] осаждения ионов хрома гидроксидом натрия с использованием «обратного способа», заключающийся в том, что соляно-кислый раствор после «расхромирования» печатных валов вносится в концентрированный (около 40 масс.%) раствор щелочи. При этом сразу образуется гидроксокомплекс хрома, который при последующем внесении в осадительную ванну разрушается с образованием осадка  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Для исследований брали раствор  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  с  $C_M = 0,02426$  моль/л, к 10 мл которого добавляли заведомый избыток раствора щелочи с  $C_M(\text{NaOH}) = 1$  моль/л объемом 5 мл. Вначале происходило помутнение раствора серо-зеленого цвета, которое быстро исчезало с образованием прозрачного изумрудно-зеленого раствора.

Из полученного раствора, содержащего анионные комплексы хрома(III) –  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ , гидроксид хрома осаждали, нейтрализуя раствор растворами хлороводородной кислоты с  $C_M(\text{HCl})$ , равными 0,5; 1,0 и 2,0 моль/л (раствор готовили с помощью фиксаналов).

При добавлении к 10 мл раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  с  $C_M(\text{Cr}^{3+}) = 0,0452$  моль/л 5 мл раствора  $\text{NaOH}$  с  $C_M = 1,0$  - 1,456 мл этого раствора идет на образование  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , еще 1,456 мл – на перевод  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \Rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  и разность:  $[5 - (1,456 + 1,456)] = 2,088$  мл остаются в избытке. Поэтому при подкислении раствора раствором  $\text{HCl}$  с  $C_M = 1$  – 2,088 мл кислоты должны пойти на нейтрализацию избытка щелочи и еще 1,456 мл – на перевод:  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} \Rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ , то есть 3,544 мл. Для раствора  $\text{HCl}$  с  $C_M = 0,5$  этот объем удваивается (7,088 мл), а при  $C_M = 2$  – объем уменьшается в 2 раза (1,772 мл).

В работе к щелочному раствору соли хрома добавляли 1,0; 1,77; 2,54; 3,54; 5,0; 7,09 и 10,0 мл раствора  $\text{HCl}$  различной концентрации и после одночасовой выдержки раствор фильтровали и методом трилонометрии определяли в фильтрате остаточное содержание ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

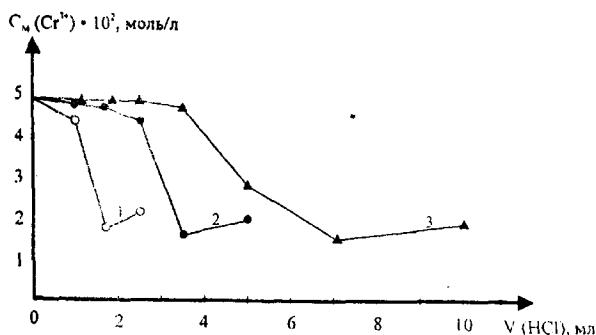


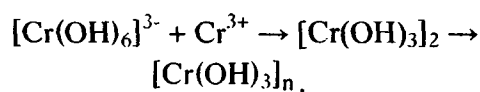
Рис. 2

Результаты исследования представлены на рис.2 ( $C_M(\text{HCl})$ , моль/л: 1– 2,0 (○); 2– 1,0 (●); 3– 0,5 (▲)), откуда следует, что при получении  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  «обратным способом», то есть при нейтрализации кислотой щелочного раствора, более полное осаждение происходит при использовании более разбавленного раствора  $\text{HCl}$ , но в этом случае

из-за размытости точки эквивалентности полнота осаждения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  не превышает 68,4%.

Задача заключается в максимально полном переводе ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , существующих в водных растворах в виде аквакомплексов  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{CrOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , из раствора в осадок  $[\text{Cr}(\text{OH})_3]_n$ . Для осуществления этого возможны три пути, из которых первые два описаны выше.

Третий путь состоит в переводе катионных комплексов хрома(III) в анионные добавлением избытка щелочи с последующим осаждением гидроксида хрома добавлением исходного раствора хрома (III), содержащего катионные комплексы:



где  $[\text{Cr}(\text{OH})_3]_n$  – полимерная форма гидроксида хрома (III), образующаяся в результате процессов олификации и коагуляции молекул  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и выделяющаяся из раствора в виде осадка.

В целях изучения полноты осаждения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  по третьему способу готовили щелочные растворы анионных гидроксокомплексов хрома с исходной концентрацией ионов  $\text{Cr}^{3+}$  равной 0,4852 моль/л. К 15 мл такого раствора добавляли различные количества (2, 4, 6, 8, 10, 12 и 15 мл) исходного раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , содержащего катионные комплексы хрома (III) с такой же концентрацией. Образующийся гидроксид хрома в каждой пробе отфильтровывали и в фильтрате определяли  $C_M$  оставшихся ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

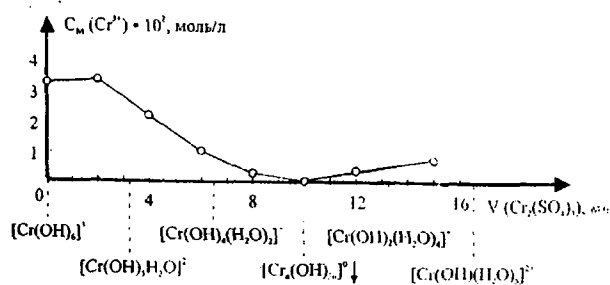


Рис. 3

Результаты определений изображены на рис.3. При этом исходная концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  вследствие разбавления раствора щелочью составляла 0,03235 моль/л.

Из полученных данных видно, что уменьшение  $C_M(\text{Cr}^{3+})$  в растворе начинается при добавлении к анионным комплексам около 33% от их числа катионных комплексов, что отвечает образованию комплексов  $[\text{Cr}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ . При достижении эквивалентной точки нейтрализации, соответствующей 10 мл катионного раствора с  $C_M = 0,04852$  на 15 мл анионного раствора с  $C_M = 0,03235$ , чувствительность метода определения  $\text{Cr}^{3+}$  ( $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  моль/л) не позволяет определить присутствие в растворе хрома(III).

В этом случае достигается практически полный перевод ионов хрома (III) из раствора в осадок, что, по-видимому, можно объяснить получением наименее растворимой модификации  $[\text{Cr}(\text{OH})_3]_n$ , являющейся полиядерным трехмерным комплексным соединением, получение которого в этом случае облегчается образованием двудерного комплекса уже на первой стадии (в отличие от первого и второго пути).

Найденный путь практически полного выделения гидроксида хрома(III) из сточных вод, по нашему мнению, может быть использован для очистки промышленных стоков и от других ионов металлов, образующих амфотерные гидроксиды, таких как цинк, алюминий, свинец, олово, бериллий и др.

Предложенный способ очистки сточных вод после противогнилостной обработки тканей соединениями хрома и меди применен на отбельно-отделочной фабрике Ореховского ХБК ( ЗАО «Ткани Ортекс»), что позволило предприятию полностью освободиться от уплаты штрафов за загрязнения окружающей среды ионами токсичных металлов.

## ВЫВОДЫ

Найден способ практически полной очистки сточных вод предприятий от ионов хрома (III) путем выделения его в виде амфотерного гидроксида, образующегося при действии кислых растворов соединений хрома на его щелочные растворы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Артемов А.В., и др.* // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1995, №1. С.108...111.
2. *Артемов А.В., и др.* // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1995, №4. С.103...107.
3. *Павлов Н.Н., Павлова В.В., Коробко Л.В.* // Текстильная химия. – 1998, №2. С.93...96.
4. *Павлов Н.Н., Кузнецов А.Р., Арбузов Г.А.* // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 1960, №1. С.54...59.

Рекомендована кафедрой общей и неорганической химии. Поступила 01.06.00.