

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2019-255-7-98-102>

УДК 546.431.074:66-967.546.76

## ВПЛИВ ДОДАВАННЯ ЗАТРАВЧНИХ КРИСТАЛІВ $BaCrO_4$ ТА НАЯВНОСТІ АЦЕТАТ-ІОНІВ НА ЗАЛИШКОВУ КОНЦЕНТРАЦІЮ $Cr(IV)$ В ОЧИЩЕНИХ РОЗЧИНАХ

Шорохов М.М., Ожередова М.А., Суворін О.В., Заїка Р.Г., Доценко А.Д.

## INFLUENCE OF $BaCrO_4$ SEED CRYSTALS AND ACETATE-IONS ADDITION ON THE RESIDUAL CONCENTRATION OF $Cr(IV)$ IN PURIFIED SOLUTIONS

Shorokhov M.N., Ozheredova M.A., Suvorin A.V., Zaika R.G., Dotsenko A.D.

*Досліджено вплив збільшення температури процесу в інтервалі 22-80 °С, додавання затравочних кристалів барій(II) хромату у кількості 0,5-2 г/л суспензії та ацетат-іонів на ступінь очищення стічних вод промислових підприємств, які містять  $Cr^{6+}$  з утворенням малорозчинної солі  $BaCrO_4$ . Показана недоцільність використання водного розчину  $BaCl_2$  як реагенту-осаджувача без попереднього підлогування реакційного середовища.*

**Ключевые слова:** хромат-іон, осаджувач, барій(II) хлорид, затравочні кристали, ацетат-іон, залишкова концентрація, рівень ГДК.

**1. Вступ.** В ряду найважливіших проблем в області захисту навколишнього середовища особливе місце займає охорона водного басейну від забруднень, найбільш небезпечними з яких є стічні води, що містять важкі метали. Обсяг таких забруднених стічних вод становить понад 9000 млн. м<sup>3</sup>/рік [1]. Очищення стоків на багатьох підприємствах країни, як правило, не досконале, а очищена вода не відповідає вимогам міжнародних стандартів.

Обмеження ресурсів хрому в Україні викликає необхідність більш економного його використання - скорочення втрат хрому, а також повернення його у виробництво. Крім економічних проблем виробництв гостро стоїть аспект токсичності хрому. Це пов'язано з високою токсичністю як самого хрому, так і його сполук, що застосовуються в хромвмісних виробництвах [2].

З точки зору фізіології сполуки  $Cr(VI)$ , потрапляючи в організм людини в макрокількостях проявляють загальнотоксичні, канцерогенні, мутагенні і тератогенні властивості. Хром має здатність акумулюватися в організмі [3].

**2. Постановка проблеми.** Процеси електрохімічного хромування, окиснення та пасивації металів, а також деякі процеси дублення шкір супроводжуються утворенням стічних вод, які

містять водорозчинні сполуки високотоксичного  $Cr(IV)$ . Без попереднього очищення до норм ГДК, скидання таких вод у водні об'єкти навколишнього середовища неможливе. В роботах [4, 5] проаналізовані найбільш поширені у світовій практиці методи очищення водних розчинів, як високо- так й низькоконцентрованих від сполук  $Cr(IV)$ .

Кожний з розглянутих в цих роботах методів знешкодження має свої безперечні переваги та явні недоліки. В роботі [6] із застосуванням методики SWOT – аналізу показано, що реагентний метод знешкодження  $Cr(IV)$ -вмісних стічних вод, незважаючи на такі явні недоліки, як необхідність використання товарних реактивів та складність досягнення залишкової концентрацій  $Cr(IV)$  на рівні нормативів ГДК (0,1±0,03 мг/л), не втратив своєї актуальності. Одним з ефективних реагентів-осаджувачів, при застосуванні реагентного метода знешкодження, можуть бути водорозчинні солі  $Ba^{2+}$ , які призводять до утворення малорозчинної солі  $BaCrO_4$  [7]. Так, при надлишку реагенту-осаджувача – розчину оксалату свинцю більше ніж 25% від стехіометрично необхідної кількості, може бути досягнута залишкова концентрація сполук  $Cr(IV)$ , що досить близька до рівня ГДК для водних об'єктів [8].

**3. Мета.** Крім температури та інтенсивності перемішування, важливим є також визначення впливу на процес осадження, властивості суспензій, що утворюються, та на залишкову концентрацію  $Cr(IV)$  у фільтраті таких технологічних параметрів, як введення затравочних кристалів та оцтової кислоти й оцтовокислого натрію, оскільки відомо, що  $BaCrO_4$  здатний до розчинення у мінеральних кислотах ( $HCl$  та  $HNO_3$ ) й малорозчинний у середовищі оцтової кислоти [9]. Дана робота присвячена визначенню впливу цих параметрів на процес хімічного очищення кислих стічних вод, що містять  $Cr(IV)$  з використанням як осаджувача насиченого водного розчину  $BaCl_2$ .

Таблиця 1

## Способи приготування суспензій з додавання ацетат-іонів

Спосіб приготування суспензії	Без додавання розчинів CH <sub>3</sub> COOH або CH <sub>3</sub> COONa, витримка 24 год.	Додавання розчину CH <sub>3</sub> COOH, витримка 24 год.	Додавання розчину CH <sub>3</sub> COONa, витримка 24 год.	Без додавання розчинів CH <sub>3</sub> COOH або CH <sub>3</sub> COONa, витримка 24 год., наступне дозування CH <sub>3</sub> COONa та витримка 4,5 год.
№ суспензії	1	2	3	4

**4. Матеріали та результати дослідження.** Як вихідну речовину використовували розчин H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> з концентрацією 54 мг/л (в поррахунок на Cr(IV)), що моделює типову промивну воду процесу електрохімічного хромування [10]. Як осаджувач використовували насичений при 20°C водний розчин хлориду барію (26,5% мас). Розчин-осаджувач одноразово дозували до розчину H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, виходячи з таких мольних співвідношень: стехіометричної кількості (100%) та надлишку у 25% для утворення хрому барію за реакцією:



Температуру в зоні реакції підтримували на рівні 22, 60 та 80 (±0,5)°C. Швидкість перемішування суспензій становила 1,5÷1,8 об/сек. Затравочні кристали дозували до розчину H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> перед додаванням до нього розчину осаджувача у кількості, яка відповідає 0,5; 1; 1,5 та 2 г/л вихідного розчину. Як затравочні кристали використовували BaCrO<sub>4</sub> кваліфікації ЧДА за ТУ 6-09-5286-86.

Для визначення впливу ацетат-іонів на властивості суспензій вирисовували концентровану оцтову кислоту за ДСТУ ISO 753-2:2003 «Кислота оцтова технічна» та насичений при 20°C розчин оцтовокислого натрію за ГОСТ 199-78, які додавали одноразово до суспензій у кількостях, виходячи з розрахунку: 4 моль на 1 моль Cr(IV), який знаходився у розчині. Способи приготування таких суспензій приведені в таблиці 1.

Відібрані проби суспензій відфільтровували та у фільтраті визначали залишкову концентрацію Cr(IV) за відомими методиками [11].

Результати виміру залишкової концентрації Cr(IV) в освітлених частинах суспензій в залежності від температури процесу та тривалості розшарування при надлишку осаджувача 25% представлені в таблиці 2.

Приведені дані свідчать, що збільшення температури процесу очищення стічних вод від 22 до 80°C призводить до зростання залишкової концентрації Cr(IV) в очищеній воді у 2,2 рази. Однак, збільшення тривалості розшарування суспензій з 1-ї години до 8-ми годин за всіх досліджуваних значень температур призводить до зниження залишкової концентрації Cr(IV) у 1,5÷1,7 разів та зниження швидкості розшарування суспензій приблизно у 1,3 рази.

Таблиця 2

## Вплив температури на залишкову концентрацію Cr(IV)

Температура зони реакції, °C	Залишкова концентрація Cr(IV) у фільтраті, мг/л		Швидкість розшарування суспензій, мл/год.
	через 1 годину	через 8 годин	
22	17,30	10,38	10,2
60	24,2	15,9	9,2
*60-22	37,37	15,91	8,7
80	38,12	16,72	7,6

\* - осадження з гарячого розчину з наступним повільним охолодженням до температури 22°C

Вплив дозування затравочних кристалів BaCrO<sub>4</sub> на залишкову концентрацію Cr(IV) при 22°C в умовах додавання стехіометрично необхідної кількості осаджувача представлений на рис. 1.

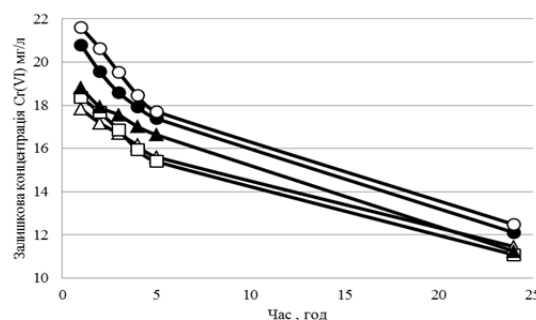


Рис. 1. Вплив дозування затравочних кристалів BaCrO<sub>4</sub> на залишкову концентрацію Cr(IV) в освітленому розчині: Δ – без затравки; □ – 0,5 г/л; ▲ – 1 г/л; ● – 1,5 г/л; ○ – 2 г/л

Приведені дані свідчать, що додавання затравочних кристалів BaCrO<sub>4</sub> у кількості до 0,5 г/л практично не впливає на зміну залишкової концентрації Cr(IV) у фільтраті: його концентрація зменшується від 17,8÷18,8 мг/л у першу годину проведення процесу до 11,1÷11,4 мг/л через 24 години.

Поступове збільшення дози затравочних кристалів до 2 г/л суспензії призводить до збільшення залишкової концентрації Cr(IV) у 1,2 рази у всьому інтервалі часу проведення процесу осадження. Це є наслідком утворення при протіканні реакції (1) вільної HCl до концентрацій на рівні 0,003÷0,01 моль/л [9, 12], яка не тільки перешкоджає утворенню осаду BaCrO<sub>4</sub>, а ще й призводить до часткового розчинення попередньо доданих затравочних кристалів BaCrO<sub>4</sub>. В цих умовах додавання затравочних кристалів для зменшення залишкової концентрації Cr(IV) в освітлених розчинах не доцільно.

Вплив додавання до вихідного розчину оцтової кислоти та розчину оцтовокислого натрію з наступним дозуванням розчину-осаджувача з надлишком 25% від стехіометрично необхідної кількості показано на рис. 2.

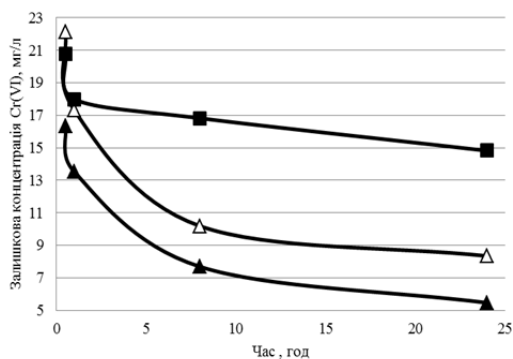


Рис. 2. Вплив додавання оцтової кислоти та розчину ацетату натрію на залишкову концентрацію Cr(IV) в освітленому розчині:

Δ – без додавання; ■ – додавання CH<sub>3</sub>COOH;  
▲ – додавання розчину CH<sub>3</sub>COONa

Результати показують, що попереднє додавання оцтової кислоти до вихідного розчину з наступним дозуванням розчину BaCl<sub>2</sub>, дозволяє знизити концентрацію Cr(IV) з 54 лише до 15 мг/л через 24 години витримки утвореної суспензії. Ця концентрація Cr(IV) у 1,8 разів більше, ніж та, що може бути отримана без додавання оцтової кислоти. Напроти, попереднє додавання насиченого розчину CH<sub>3</sub>COONa за інших рівних умов дозволяє отримати залишкову концентрацію Cr(IV) на рівні 5,5 мг/л, що у 1,5 разів нижче, ніж та, що може бути отримана без додавання розчину ацетату натрію.

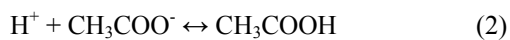
Крім того, у суспензію, яка отримана шляхом дозування тільки розчину BaCl<sub>2</sub> та витримана 24 години, додавання розрахованої кількості розчину CH<sub>3</sub>COONa й подальша її витримка протягом 4,5 годин, дозволяє знизити залишкову концентрацію Cr(IV) на рівні 5,4 мг/л. Кінцеві значення рН розчинів наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

**Кінцеві значення рН суспензій**

№ суспензії за таблицею 1	1	2	3	4
рН	2,8	2,6	3,7	3,9

Такі зміни кінцевих значень рН суспензій та залишкової концентрації Cr(IV) в освітлених розчинах пояснюються зв'язуванням сильної кислоти HCl, яка утворюється як побічний продукт за реакцією (1), обмінною реакцією з CH<sub>3</sub>COONa в слабку CH<sub>3</sub>COOH [13]:



та утворенням нейтральної солі NaCl, що сприяє підвищенню рН суспензій та зниженню залишкової концентрації Cr(IV) в освітлених розчинах.

**4. Висновки.** Проведеними дослідженнями встановлено, що при очищенні водних розчинів від Cr(IV) за допомогою розчину BaCl<sub>2</sub> підвищення температури від 22 до 80°C та дозування затравочних кристалів BaCrO<sub>4</sub> або оцтової кислоти не дозволяє помітно знизити залишкову концентрацію хромат-іонів, яка становить 11,1÷16,7 мг/л. Дозування до утворених суспензій насиченого розчину ацетату натрію дозволяє знизити залишкову концентрацію Cr(IV) в освітленій частині суспензій до 5,5 мг/л, однак ця концентрація залишається майже у 180 разів більшою ніж ГДК для водойм (0,03 мг/л [8]). Таким чином, використання водних розчинів BaCl<sub>2</sub> як осаджувача для очистки кислих стічних вод від сполук Cr(IV) без їх попереднього підлугування є не доцільним.

**Література**

1. Васильев А. Н. Технология предупреждения распространения тяжелых металлов в окружающей среде / А. Н. Васильев, Н. Н. Тудель // Экотехнологии и ресурсосбережение. - Київ: Институт газу НАН України. - 2000. - № 2. - с. 36 – 44.
2. Стародубова А.Т. Влияние хрома и других химических веществ на организм человека и животных / А. Т. Стародубова. Алма-Ата: Химия, 1989. - 124 с.
3. Мамырбаев А.А. Токсикология хрома и его соединений / А.А. Мамырбаев. – Актобе: Кокжиек, 2012. - 284 с.
4. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, перераб. и доп.; М.: Глобус, 2002. - 352 с.
5. Виноградов С.С., Кругликов С.С. О положительных и отрицательных сторонах электро- и гальванокоагуляционных методов очистки сточных вод / С. С. Виноградов, С. С. Кругликов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. - Т. 16, № 1. – С. 46 - 47.
6. Григоренко Ю.Ю. Оцінка ефективності технологій утилізації Cr<sup>6+</sup> вмісних стічних вод промислових підприємств на основі SWOT-аналізу // Григоренко Ю.Ю., Шорохов М.М., Суворін О.В., Заїка Р.Г. - Технологія-2018 : XXI матеріали міжнар.наук.-техн. конф.. Ч. I / – Северодонецьк : СХУ ім. В. Даля, 2018. – С. 83 - 85.
7. Шорохов М.М. Вплив надлишку осаджувача на очищення Cr<sup>6+</sup>-вмісних стічних вод промислових підприємств / Шорохов М.М., Суворін О.В., Казаков В.В., Ожередова М.А. - Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. № 3 (244) – с. 109-112.
8. Беспаятов Г.П. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник / Г.П. Беспаятов, Ю.А. Кротов // Л.: Химия – 1985. – 528 с.
9. Фрумина Н.С. Аналитическая химия бария / Фрумина Н.С., Горюнова Н.Н., Еременко С.Н. - М.: Наука, 1977. - 199 с.
10. Зубченко В.Л. Гибкие автоматизированные гальванические линии / В.Л. Зубченко, В.И. Захаров, В.М. Михайлович (справочное изд.) - Л.: Машиностроение, 1989.- 672 с.
11. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье – М.: Химия, 1984. – 448 с.

12. В.Ф. Крамаренко Токсикологическая химия / В.Ф. Крамаренко – М.: Книга по Требованию, 2013. – 445 с.
13. Надеинский Б.П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии. Изд 2-е / Б.П. Надеинский – М.: Советская наука, 1956. – 447 с.

### References

- Vasilev A. N. Tehnologiya preduprezhdeniya rasprostraneniya tyazhelyih metallov v okruzhayushey srede / A. N. Vasilev, N. N. Tudel // Ekotehnologii i resursosberezhenie. - KiYiv: Institut gazu NAN UkraYini. - 2000. - № 2. - s. 36 – 44.
- Starodubova A.T. Vliyanie hroma i drugih himicheskikh veshchestv na organizm cheloveka i zhivotnykh / A. T. Starodubova. Alma-Ata: Himiya, 1989. - 124 s.
- Mamyirbaev A.A. Toksikologiya hroma i ego soedineniy / A.A. Mamyirbaev. – Aktobe: Kokzhiel, 2012. - 284 s.
- Vinogradov S.S. Ekologicheskii bezopasnoe galvanicheskoe proizvodstvo. Pod redaktsiyey prof. V.N. Kudryavtseva. Izd. 2-e, pererab. i dop.; M.: Globus, 2002. - 352 s.
- Vinogradov S.S. O polozhitelnykh i otritsatelnykh storonah elektro- i galvanokoagulyatsionnykh metodov ochistki stochnykh vod / S.S. Vinogradov, S.S. Kruglikov // Galvanotekhnika i obrabotka poverhnosti. – 2008. - T. 16, № 1. – S. 46 - 47.
- Grigorenko Yu.Yu. Otsinka effektivnosti tehnologii utillizatsiyi Sr6 vmlsnih stlchnih vod promislovih pidpriemstv na osnovi SWOT-analizu // Grigorenko Yu.Yu., Shorohov M.M., Suvorin O.V., Zalka R.G. - Tehnologiya-2018 : XXI materlali mlzhnar.nauk.-tehn. konf.,. Ch. I / . – SEvErodonetsk : CNU Im. V. Dalya, 2018. – S. 83 - 85.
- Shorohov M.M. Vpliv nadlishku osadzhuvacha na ochischennya Sr6 vmlsnih stlchnih vod promislovih pidpriemstv / Shorohov M.M., Suvorin O.V., Kazakov V.V., Ozheredova M.A. - Visnik ShIdnoukraYinskogo natsionalnogo unversitetu Im. V. Dalya. № 3 (244) – S. 109- 112.
- Bespamyatov G.P. Predelno-dopustimyye konsentratsii himicheskikh veshchestv v okruzhayushey srede. Spravochnik / G.P. Bespamyatov, Yu.A. Krotov // L.: Himiya – 1985. – 528 s.
- Frumina N.S. Analiticheskaya himiya bariya / Frumina N.S., Goryunova N.N., Eremenko S.N. - M.: Nauka, 1977. - 199 s.
- Zubchenko V.L. Gibkie avtomatizirovannyye galvanicheskie linii / V.L. Zubchenko, V.I. Zaharov, V.M. Mihaylovich (spravochnoe izd.) - L.: Mashinostroenie, 1989. - 672 s.
- Lure Yu.Yu. Analiticheskaya himiya promyshlennykh stochnykh vod / Yu.Yu. Lure – M.: Himiya, 1984. – 448 s.
- V.F. Kramarenko Toksikologicheskaya himiya / V.F. Kramarenko – M.: Книга по Trebovaniyu, 2013. – 445 s.
- Nadeinskiy B.P. Teoreticheskie obosnovaniya i rascheti v analiticheskoy himii. Izd 2-e / B.P. Nadeinskiy – M.: Sovetskaya nauka, 1956. - 447 s.

**Шорохов М.М., Ожередова М.А., Суворин А.В., Заика Р.Г., Доценко А.Д. Влияние добавки затравочных кристаллов BaCrO<sub>4</sub> и наличия ацетат-ионов на остаточную концентрацию Cr(IV) в очищенных растворах**

*Исследовано влияние увеличения температуры процесса в интервале 22-80°С, добавки затравочных кристаллов барий(II) хромата в количестве 0,5-2 г/л суспензии и ацетат-ионов на степень очистки сточных*

*вод промышленных предприятий, которые содержат Cr<sup>6+</sup> с образованием малорастворимой соли BaCrO<sub>4</sub>. Показана нецелесообразность использования водного раствора BaCl<sub>2</sub> как реагента-осадителя без предварительного подщелачивания реакционной среды.*

**Ключевые слова:** хромат-ион, осадитель, хлорид бария, затравочные кристаллы, ацетат-ион, остаточная концентрация, уровень ПДК.

**Shorokhov M.N., Ozheredova M.A., Suvorin A.V., Zaika R.G., Dotsenko A.D. Influence of BaCrO<sub>4</sub> seed crystals and acetate-ions addition on the residual concentration of Cr(IV) in purified solutions**

*The expediency of applying the reagent method for wastewater treatment of industrial enterprises containing Cr<sup>6+</sup> using water-soluble barium salts with the formation of a slightly soluble BaCrO<sub>4</sub> salt was established.*

*In this work, we studied the influence of the properties of the suspension formed, an increase in the process temperature, and the introduction of barium (II) chromate, acetic acid, and sodium acetic acid seed crystals on the process of chemical treatment of acidic wastewater containing Cr (VI) using a saturated aqueous solution of barium (II) chloride as a precipitant.*

*A solution of H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> with a concentration of 54 mg/l (in terms of Cr (VI)), which models a typical wash water of the electrochemical chromium plating process, was used as a starting material. An aqueous solution of BaCl<sub>2</sub> (26.5% mass) saturated at 20° C was used as a precipitant. The precipitating solution was dosed once to a solution of H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, based on the following molar ratios: stoichiometric amount (100%) and an excess of 25% for the formation of barium (II) chromate. The mixing speed of the suspensions was 1.5 ÷ 1.8 turnovers per second. Seed crystals were dosed to a solution of H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> before a precipitant solution was added to it. To determine the effect of acetate ions on the properties of suspensions, we used concentrated acetic acid and a solution of sodium acetic acid saturated at 20 °C, which were added to the suspension at a time, based on the calculation of 4 mol per 1 mol of Cr (IV), which was in solution.*

*Studies have shown that when cleaning aqueous solutions of Cr (IV) with a BaCl<sub>2</sub> solution, increasing the temperature from 22 to 80 °C, dosing BaCrO<sub>4</sub> seed crystals in an amount of 0.5-2 g/l of suspension or acetic acid does not significantly reduce the residual concentration of chromate ions, which is 11.1 ÷ 16.7 mg/l, which exceeds the MPC value. Dosing of a saturated solution of sodium acetate into the formed suspensions makes it possible to reduce the residual concentration of Cr (IV) in the clarified part of the suspensions to 5.5 mg/l, which is also higher than the MPC values.*

*Thus, the inappropriateness of using an aqueous solution of BaCl<sub>2</sub> as a precipitating reagent for the purification of acidic wastewater containing Cr (IV) without preliminary alkalization of the reaction medium was shown.*

**Keywords:** chromate ion, precipitator, barium chloride, seed crystals, acetate ion, level of maximum allowable concentration.

---

**Шорохов Михайло Миколайович** – аспірант кафедри хімічної інженерії і екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля. [teplopribors@i.ua](mailto:teplopribors@i.ua)

**Ожередова Марина Анатоліївна** – к. т. н., доцент, доцент кафедри хімічної інженерії і екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля. [ozheredovama@ukr.net](mailto:ozheredovama@ukr.net)

**Суворін Олександр Вікторович** – д. т. н., професор, завідувач кафедри хімічної інженерії і екології,

Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля. [avsuvorin@ukr.net](mailto:avsuvorin@ukr.net)

**Заїка Раїса Григорівна** - к. т. н., доцент, завідувач кафедри хімії та охорони праці, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля. [chemistry@snu.edu.ua](mailto:chemistry@snu.edu.ua)

**Доценко Анатолій Дмитрович** – старший викладач кафедри програмування та математики, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля

Стаття подана 19.07.2019.