

## ГАЛЬВАНІЧНІ ПРОМИВНІ ВОДИ ХРОМУВАННЯ ТА МЕТОДИ ЇХ СОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ

<sup>1</sup>Вінницький національний технічний університет

<sup>2</sup>Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

### Анотація

Розглянуто та проаналізовано глибоке очищення стічних вод від хром-іонів з використанням методу сорбції, ефективність якого коливається від 80,0 % до 99,5 % в залежності від хімічної природи адсорбенту, величини адсорбуючої поверхні, структури та властивостей забруднюючих речовин. Цей метод знайшов широке застосування для доочищення стічних вод від іонів важких металів в Україні і за кордоном. Стічні води, які містять шестивалентний хром найнебезпечніші води, вони скидаються у навколишнє середовище в недостатньо очищеному вигляді, що є проблемою міжнародного значення.

**Ключові слова:** хромвмісні стічні води, гальванічне виробництво, сорбція, природні сорбенти.

### Abstract

Considered and analyzed the deep purification of wastewater from chromium ions using the sorption method, the efficiency of which varies from 80.0% to 99.5% depending on the chemical nature of the adsorbent, the size of the adsorbing surface, the structure and properties of pollutants. This method has found wide application for further purification of wastewater from heavy metal ions in Ukraine and abroad. Wastewater containing hexavalent chromium is the most dangerous water, it is discharged into the environment in an insufficiently purified form, which is a problem of international importance.

**Keywords:** chromium-containing wastewater, galvanic production, sorption, natural sorbents.

### Вступ

Гальванічне виробництво є одним з найбільших споживачів води, а отже й має велику кількість стічних вод, які в свою чергу є найбільш токсичними та небезпечними для навколишнього середовища. Стічні води гальванічного виробництва містять велику кількість важких металів. На даний момент більше уваги приділяється технологіям, що дозволяють ефективно вилучити іони металів з гальванічних шламів і стічних вод і створювати замкнуті циркуляційні системи водопостачання. Таким чином, можна запобігти негативному впливу стічних вод і твердих відходів на довкілля і перетворити їх у вторинну сировину, знижуючи тим самим їх негативний вплив на довкілля.

### Обговорення результатів досліджень

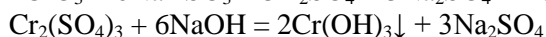
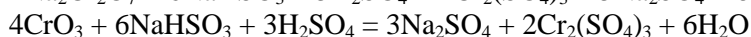
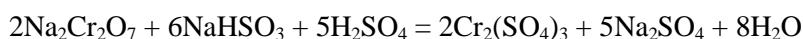
У той час як промислово розвинені регіони країни потерпають від нестачі чистої води, гальванічне виробництво споживає величезні обсяги водних ресурсів — понад 50 млн м<sup>3</sup> за рік [1]. Гальванічне виробництво належить до найнебезпечніших промислових технологій, відрізняється шкідливими умовами праці, великою кількістю відходів, значними об'ємами стічних вод, що містять високотоксичні хімічні забруднювачі. Основними складовими гальванічних стічних вод є неорганічні сполуки високої токсичності, обумовленої вмістом важких металів, — хрому, заліза, цинку, нікелю, міді, кадмію та ін. Особливо небезпечними є сполуки шестивалентного хрому, що відноситься до першого класу небезпеки. Токсичність Cr<sup>6+</sup> проявляється в пригніченні росту, гальмуванні метаболічних процесів у вигляді генетичних, гонадотропних, ембріотропних змін, сполуки ж хрому також відносяться до групи високого канцерогенного ризику [2]. Для вирішення актуальних проблем забруднення поверхневих водойм України необхідно здійснити комплекс заходів, спрямованих на раціоналізацію виробничих схем водоспоживання, водовідведення й очищення виробничих стічних вод. Одним з першочергових завдань є впровадження сучасних технологій очищення, які дозволять на виході отримувати стічні води з концентрацією забруднювальних речовин, що не перевищуватиме встановлені ліміти, тобто дорівнювати ГДК.

З іонів важких металів у стічних водах найчастіше зустрічаються хром, нікель і мідь [3]. Розчини, що містять хром, є результатом промивання деталей після хромування, електрохімічного полірування та видалення неякісних покриттів. Основними речовинами, які нейтралізуються, є шестивалентні сполуки хрому, ціаніди (CN<sup>-</sup>), іони важких і кольорових металів: Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>.

Сполуки хрому(III) і зокрема хрому(VI) токсичні для людей і тварин [3]. Смертельна доза  $K_2Cr_2O_7$  (біхромату калію) для людини становить 0,2 - 0,3 грама. Тому важливо очищати гальванічні стічні води від залишкових три- та шестивалентних сполук хрому. Найбільш перспективним і ефективним методом гальванічної очистки стічних вод є електрофлотаж. Переваги цього методу: відносна технологічна простота, висока надійність і високий ступінь чистоти процесу.

Хромові покриття є одними з найбільш універсальних з точки зору функціонального використання. Вони підвищують твердість і опір поверхні виробів, інструментів, відновлюють поверхні зношених деталей. Це пов'язано з наявністю на його поверхні дуже щільних окисних пасиваційних плівок, які легко відновлюються з найменшими пошкодженнями. Це широко використовується для захисту від корозії та декоративної обробки поверхні виробів.

Для очищення стічних вод від іонів хрому застосовують різноманітні фізико-хімічні та біологічні методи. Так, фізико-хімічним методом є відновлення шестивалентного хрому, зазвичай в кислому середовищі, до тривалентного і його подальше осадження у вигляді гідроксиду лужними реагентами:



Наступним поширеним методом очищення стічних вод від іонів важких металів є абсорбційний метод. Так, бентонітова глина використовується як природний абсорбент. Відомим аналогом є метод адсорбції важких металів зі стічних вод шляхом концентрації абсорбції на природних цеолітах. Суть методу полягає в тому, щоб додати абсорбент до розчину, що містить іони металу, поглинені у співвідношенні тверда речовина-рідина не менше 1:50. В якості адсорбенту використано глинистий мінерал, представлений каолінітом, монтморилонітом і гідроміном. Процес проходить при кімнатній температурі і періодичному перемішуванні, час контакту 8 годин. Недоліком методу є низька якість очищення в кислому і нейтральному середовищах (рН 2-7).

При виборі метода очищення були розглянуті основні сучасні методи, і найбільш оптимальним як по технікоекономічним показникам так і по екологічним критеріям був виділений сорбційний метод. Даний метод дозволяє значно зменшити вміст іонів хрому навіть з розчинів, де концентрації іонів не високі і при яких інші методи майже не ефективними. Добрі сорбційні властивості мають природні алюмосилікати цеоліти, бентонітові глини, монтморилонітові мінерали. Тому досить перспективним виглядає застосування у якості сорбентів дешевих і доступних природних матеріалів, якими є силікатні мінерали. Використання таких сорбентів обумовлено їхньою достатньо високою сорбційною ємністю, вибірковістю до тих чи інших іонів, катіонообмінними властивостями деяких з них, порівняно низькою вартістю і доступністю. У світовій літературі досить багато інформації з використання природних адсорбентів для охорони навколишнього середовища [5].

За структурою і фізико-хімічними властивостями глинисті матеріали можна розділити на кілька груп:

- I. Дисперсні кремнезему осадового походження, на 68-99% складаються з аморфного двоокису кремнію. Серед них опоки, відрізняються підвищеним вмістом  $Fe_2O_3$   $MgO$ , а трепел -  $Al_2O_3$  - до 16%. Діатоміт має в основному макропористі, а опока - мезопористі структури. Опока не розмокає у воді і має високу механічну стійкість.
- II. Шаруваті і шарувато-стрічкові алюмосалізомагнієві силікати діляться на мінерали з жорсткою структурою. Перші (вермикуліт і монтморилоніт) складають основу бентонітових глин і «відбілюючих земель». Вони мають первинну мікропористу структуру, обумовлену будовою їх складових - мікрокристалів силікатів, і вторинну «пластинчасту мікропористу», перехідно- і макропористу структуру, що виникає за рахунок простору між мікрокристалами. У процесі сорбції вторинна пориста структура здатна до розширення за рахунок збільшення розміру мікропор. Ці сорбенти мають значну ємність по відношенню до полярних речовин (води, спиртів, амінів) [6].

Глинисті мінерали високодисперсні, мають розвинену поверхню і для них крім іонного обміну можливий перебіг процесів фізичної та молекулярної сорбції. Адсорбційні глини за мінералогічним складом в основному монтморилонітові, відрізняються від інших типів глин підвищеною зв'язуючою властивістю, високою ємністю обмінних основ, адсорбційною й каталітичною активністю. Головні хімічні компоненти глини:  $SiO_2$  (30 – 70%),  $Al_2O_3$  (10 – 40%) і  $H_2O$  (5 – 10%); у підпорядкованих кількостях присутні  $Fe_2O_3$  ( $FeO$ ),  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CO_2$ , рідше  $MnO$ ,  $SO_3$ ,  $P_2O_5$  [7].

Як правило породоутворюючим мінералом в глині є каолінит, його склад: 47 % (мас) оксиду кремнію (IV) ( $\text{SiO}_2$ ), 39 % оксиду алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) і 14 % води ( $\text{H}_2\text{O}$ ).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$  — складають значну частину хімічного складу глиноутворюючих мінералів. Діаметр часток глин менше 0,005 мм. Сорбційні властивості глини залежать від її будови. Основу глинистого матеріалу складають два основні структурні фрагменти. Перший, це кремнекисневий тетраедр, в центрі якого знаходиться атом кремнію (можливе заміщення на атом алюмінію чи заліза), а по вершинах – атоми кисню, спільні для двох сусідніх тетраедрів (рис.1 а). Другий – алюмокисневий октаедр (рис.1 б) [7].

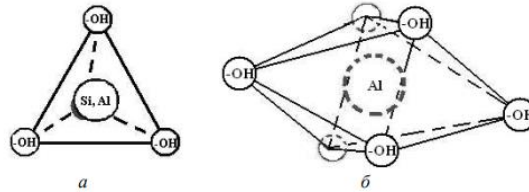


Рис 1. Основні структурні фрагменти глинистих матеріалів: а – кремнекисневий тетраедр, б – алюмокисневий октаедр

Монтморилоніт – найефективніший глинистий мінерал для очищення води від різних органічних домішок, площа його поверхні досягає 766-833 м<sup>2</sup>/г. Формула монтморилоніту  $(\text{Si}_{7,8}\text{Al}_{0,2})\text{IV}(\text{Al}_{3,4}\text{Mg}_{0,6})\text{VI}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ; хімічний склад:  $\text{SiO}_2$  66,7%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  28,3%,  $\text{H}_2\text{O}$  5%. Формула вище показує, що існує заміна  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  в тетраедричному шарі та  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$  в октаедричному шарі. Монтморилоніт складається з частин, створених двома тетраедричними площинами кремнезему з 47 центральною октаедричною пластиною алюмінію. Тетраедричні й октаедричні пластини об'єднані таким чином, що кінчики тетраедрів кожної пластини кремнію і один з гідроксильних шарів пластини октаедричної формують загальний шар (рис. 2.). Атоми в цьому шарі, які є загальними для обох пластин, стають киснем замість гідроксиду. Таким чином, це називають тришаровим глинистим мінералом з Т - О - Т шарами, що складають структурну частину [8].

Монтморилоніт і його модифіковані форми мають набагато вищу адсорбційну властивість по відношенню до металів порівняно з природним і з модифікованим каолінитом. Пориста структура, наявність функціональних груп на поверхні глини, здатність створювати водневі зв'язки або зв'язки йонодипольної взаємодії з важкими металами у водних розчинах визначають ефективність адсорбуючих властивостей такого матеріалу і можливості його використання в якості адсорбенту для очистки стічних вод. Термічно оброблений при 750<sup>0</sup>С вермикуліт в статичних умовах має поглинаючу здатність, мг/г: 32 - нікелю, 66 - міді, 39 - цинку, 39 - хрому; в динамічних умовах вона становить, мг/г: 290 - нікелю, 120 - міді, 150 - цинку, 50 - хрому, що є близьким до результатів на іонообмінних смолах[8].

У процесах очистки води від іонів важких металів використовують також каолінит, який володіє значно меншою, порівняно з монтморилонітом і вермикулітом, ємністю катіонного обміну. Каолінит,  $(\text{Si}_4)\text{IV}(\text{Al}_4)\text{VI}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , має такі компоненти:  $\text{SiO}_2$  46,54%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  39,50%,  $\text{H}_2\text{O}$  13,96%, представлених у формі оксидів. В основі його структури - двошарова упаковка тетраедричної кремнекисневої та октаедричної алюмогідрооксилкисневої (гібситових) сіток [9].

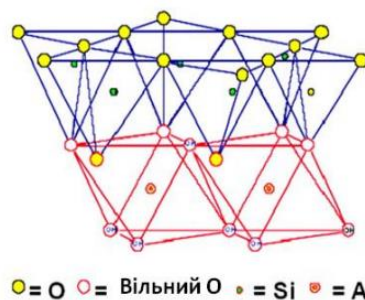


Рис.2. Структура каолініту [9]

Встановлено можливість застосування глинистого мінералу – волостоніту для очищення води від хрому(VI) з концентрацією  $0,6-1,6 \cdot 10^{-4}$  м. Зміна температури процесу з 25 до 45<sup>0</sup>С призводить до збільшення адсорбції хрому з 34 до 65 %, а адсорбція хрому(VI) збільшується зі зменшенням рН. При рН 2, температурі стоків 25<sup>0</sup>С і вихідною концентрацією  $0,2 \cdot 10^{-4}$  моль спостерігається його 100%-е вилучення.

Для отримання міцних та водостійких фільтруючих матеріалів з природних цеолітів їх прокалюють в печах з хлоридом і карбонатом натрію при 1000<sup>0</sup>С. Якщо нагрівання вести швидко, то вони спучуються, в результаті чого обсяг і пористість цеолітів збільшується в 5-20 разів. Обробка поверхні цеолітів кремнійорганічними сполуками робить її гідрофобною, що покращує сорбцію нафти з води [10].

Адсорбційні властивості природних цеолітів у випадку визначається наявністю в них 2-х типів пор, представлених мікропорами і мезопорами (вторинна пористість). Мікропористість визначається мінеральним видом цеолітової фази, точніше структурою і геометрією кристалічної решітки генерального виду цеоліту. Мезопористість (вторинна пористість) в основному залежить від структурнотекстурних характеристик цеолітів, а також від кількості та характеру присутніх нецеолітових домішок. Ці домішки в тій чи іншій мірі можуть екранувати поверхню 51 цеолітових мікрочастінок, перешкоджаючи прояву адсорбційної здатності і знижувати адсорбційну ємність.

Деякі глини достатньо активні у природному стані, але їх більшу частину доцільно активувати хімічним чи термічним способом для збільшення і регулювання їх пористої структури, зміни хімічної природи поверхні. Опіки і трепел пропікають при 1000<sup>0</sup>С із хлоридом і карбонатом натрію; прокалені мінерали не набухають у воді. Бентоніти та кліноптилоліти обробляють 20%-ми розчинами 52 сірчаною чи соляною кислотами для часткового видалення окисів магнію, кальцію, алюмінію, заліза. Подібна обробка підвищує активну площу поверхні в 2-4 рази, хоча при цьому в 2-4 рази збільшується і середній ефективний розмір пор сорбенту. Кислі властивості поверхні активованих глин сприяють хемосорбції на них азот-, сірко- і кисневмісних сполук [10].

Відомо, що глинисті сорбенти містять у своєму складі мінерали монтморилоніту, бейделіту, гідрослюди, хлориту, каолініту, які володіють значною гідрофільністю. Вони адсорбують молекули води і газів на зовнішній і внутрішній поверхні (в порах), зменшуючи їх активність. Термічна активація природних мінеральних сорбентів забезпечує стерильність глинистих сорбентів і звільняє зайняту поверхню (і пори) від газів, парів, робить ці поверхні більш доступними для адсорбату. Враховуючи мінералогічний склад сорбентів процеси десольватації і видалення капілярної вологи за допомогою термообробки проводились в інтервалі температур 105-700<sup>0</sup>С у муфельній печі SNOL 40/1200. З метою підвищення сорбційних властивостей досліджуваних глинистих матеріалів та на основі проведеного аналізу попередніх наукових досліджень та патентних даних [11] була проведена хімічна модифікація сорбентів, а саме, кислотна та лужна.

### Висновки

Аналіз, проведений у літературному обзорі, проблеми, щодо надходження іонів важких металів в природні об'єкти є актуальною і потребує проведення додаткових досліджень з цього питання. Це пов'язано з тим, що саме в іонній формі важкі метали є найбільш небезпечними. Вільні іони важких металів є найбільш біологічно активними і навіть токсичними для живих організмів. Детально розглянуто застосування сорбційних технологій очищення гальваностоків в Україні та світі, визначено характеристики сорбційних матеріалів природного походження, галузь та умови їх застосування. Окрему категорію сорбентів важких металів являють собою природні мінерали на основі глинистих матеріалів. Встановлено перспективність їх застосування як сорбентів іонів важких металів в процесі доочищення виробничих стічних вод. Незважаючи на вже накопичений значний досвід, щодо використання глинистих мінералів різного генезису, актуальним залишається пошук достатньо ефективних сорбентів у поєднанні з їх дешевиною та доступністю. А додаткова можливість зміни їх властивостей шляхом хімічної або термічної модифікації робить їх застосування більш універсальним при різних початкових умовах.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Машинобудування в Україні: тенденції, проблеми, перспективи / За заг. ред. Б.М. Данилишина. — Ніжин: Аспект-Поліграф, 2007. — 308 с.
2. Клименко М.О., Бедункова О.О. Кругообіг важких металів у водних екосистемах: монографія. Рівне: НУВГП, 2008. 216 с.
3. Пимнева Л.А. Очистка сточных вод от токсичных тяжелых металлов. Современные наукоемкие технологии. 2013. № 2. С. 99-101
4. Ханик Я.М., Цюра Н.Я. Проблемы утилизации отходов гальваничного производства. Хімія, технологія речовин та їх застосування. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». 2008. № 53. С.152-154
5. Кочетов Г.М., Терновцев В.Е., Емельянов Б.М. Регенерация тяжелых металлов из промывных сточных вод гальванических производств. Экологические и ресурсосбережение. 2004. №1. С. 35-37.
6. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін.; за ред. А.К. Запольського. К.: Лібра, 2000. 552 с.

7. Використання сорбентів із природних матеріалів і відходів при очищенні вод // Збірка тез доповідей науково-практичної конференції «Актуальні питання 139 гігієни та екологічної безпеки України». Київ: Інститут гігієни та медичної екології імені О.М.Марзєєва АМН України., 2003. 121 с.

8. М.С. Мальований, Н.Ю. Вронська, І.З. Коваль, Г.М. Сакалова. Порівняльні дослідження перспективних методів очищення природних вод. Національний університет «Львівська політехніка». 2013. №761. С. 280-284.

9. Гончарук А. Ю., Ильин А. П. Исследование сорбционных процессов на природных минералах и их термомодифицированных формах. Химия и технология воды. 2004. № 3. С. 287-298.

10. Мальований М.С., Одноріг З.С. Кислотна модифікація клиноптилоліту. Вісник Державного ун-ту «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2000. № 3(95). С. 108 – 110.

11. Krishna G. B., Susmita S. G. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. Assam. Chemical Engineering Journal, 2008. – P.115 - 121.

**Сандул Ольга Миколаївна** – аспірантка кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: [sandulola11@gmail.com](mailto:sandulola11@gmail.com)

**Сакалова Галина Володимирівна** – доктор техн. наук, професор, завідувач кафедри хімії та методики навчання хімії, Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, м. Вінниця.

**Olga M. Sandul** – Postgraduate of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: [sandulola11@gmail.com](mailto:sandulola11@gmail.com)

**Halyna V. Sakalova** – Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Chemistry and Methods of Chemistry Teaching, Vinnytsia Mykhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University, Vinnytsia.