

АНОТАЦІЯ

Шорохов М.М. Ресурсозберігаюча технологія утилізації Cr^{6+} вмісних стічних вод – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія). – Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, Северодонецьк, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної проблеми створення ресурсозберігаючої технології утилізації Cr^{6+} вмісних стічних вод з використанням відходів содового виробництва та одержанням товарних продуктів.

Сполуки шестивалентного хрому представляють серйозну небезпеку для поверхневих і ґрунтових вод, мають властивості токсикантів кумулятивного і адитивного характеру, можуть надавати мутагенну та канцерогенну дію на живі організми.

Більшість реалізованих у промисловості способів очищення стічних вод від сполук Cr(VI) є, або за технологією та експлуатацією простими, але дозволяють отримати очищену воду з залишковими концентраціями Cr(VI) , які у сотні разів перевищують рівень ГДК, або дорогими, складними у виконанні та експлуатації. Деякі з відомих способів утилізації Cr(VI) -вмісних стічних вод орієнтовані на імпорфтне обладнання і коштовні основні та допоміжні речовини та, здебільшого, передбачають утворення нових видів відходів, які, у свою чергу, вимагають утилізації. В сучасних складних економічних умовах особливий інтерес представляють недорогі й ефективні реагентні способи очищення Cr(VI) -вмісних стічних вод, з широким використанням відходів місцевої промисловості як допоміжної сировини і, продуктом яких мають бути речовини, придатні до подальшого використання у промисловості та побуті.

Теоретично розраховані залишкові концентрації CrO_3^{2-} та SO_4^{2-} , що досягаються, при хімічному осадженні малорозчинних солей Барію(II) хроматів та сульфатів з розчинів H_2CrO_4 та H_2SO_4 різної концентрації, як індивідуальних, так й при їх сумісній присутності, насиченими при 20°C водними розчинами

Ba(OH)₂ та BaCl₂. Встановлена взаємна залежність рН, електропровідності та залишкової концентрації CrO₄²⁻ в освітлених частинах суспензій від мольного співвідношення $\frac{Ba(OH)_2}{H_2CrO_4}$, що дозволяє організувати безперервний процес очистки Cr(VI)-вмісної стічної води в широкому діапазоні початкових концентрацій CrO₄²⁻.

Визначено вплив попереднього підлугування розчинів H₂CrO₄ та H₂SO₄ лужними Ca²⁺ - вмісними розчинами, у тому числі водною витяжкою зі шламів содового виробництва, на зменшення залишкової концентрації CrO₄²⁻ та SO₄²⁻ при утворенні малорозчинних BaCrO₄ та BaSO₄ осадженням розчинами Ba(OH)₂. Доведена можливість автоматизованого дозування реагентів виходячи із значення рН розчинів. Це створює передумови для організації безперервного процесу очистки Cr(VI)-вмісної стічної води, що особливо важливо для процесів промивання виробів після електрохімічного хромування, хроматування та пасивації.

Дослідженнями в системі H₂CrO₄ - Ba(OH)₂ - H₂O - BaCrO₄ визначено кінетичні параметри процесу утворення твердої фази при хімічному осадженні BaCrO₄ з водних розчинів H₂CrO₄ та Ba(OH)₂. Встановлена залежність швидкості осадження BaCrO₄ від початкової концентрації H₂CrO₄ та ступеня пересичення, що дозволяє розраховувати залишкову концентрацію CrO₄²⁻ в процесі осадження. Визначено, що при досягненні ступеня пересичення розчину 1,1 процес утворення кристалів BaCrO₄ протікає в метастабільній

області й задовільно описується кінетичним рівнянням $W = 0,065 \cdot \left(\frac{C'}{C_0}\right)^{1,1}$.

Швидкість зменшення концентрації CrO₃ в рідкій фазі задовільно описується кінетичним рівнянням першого порядку з константою швидкості $k_0 = 41,2 \cdot 10^3$.

Значення концентрації H₂CrO₄, при якому практично неможливо здійснити процес утворення BaCrO₄ в розглянутій системі та режимі, становить близько $9,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Встановлена залежність середнього розміру частинок твердої фази суспензій на швидкості їх розшарування від мольного співвідношення $\frac{Ba(OH)_2}{H_2CrO_4}$, швидкості перемішування та температури, що дозволяє оптимізувати процес фільтрації і отримувати осади заданого гранулометричного складу. Рентгеноструктурним та хімічним аналізом визначено, що утворений в системі $H_2CrO_4 - H_2SO_4 - Ba(OH)_2 - Ca(OH)_2 - BaCrO_4 - BaSO_4 - CaSO_4 - H_2O$ осад містить (% відн.): 71,8 – 74,3 $BaCrO_4$, 18,6 – 19,1 $BaSO_4$, 2,7 – 7,1 $CaCrO_4$ та до 2,5 $CaSO_4$ і практично не залежить від реагенту для підлужування середовища. Осад є однорідним за гранулометричним складом: близько 83% мас складають частинки розміром на рівні 29 мкм і $\approx 15\%$ мас - частинки з розмірами від 8,3 до 10,5 мкм і тільки 1,9% мас складають частки з розмірами від 1,3 до 8,3 мкм.

Дослідженнями на укрупненій лабораторній установці доведена необхідна послідовність, можливість автоматизованого дозування необхідної кількості реагентів за значенням рН середовища та доцільність повторного використання очищеної води для промивки виробів після операції їх хромування. Експериментально доведена доцільність та умови використання для підлужування середовища водної витяжки з шламу содового виробництва. Розраховані константи фільтрації утвореної суспензії: $K = 3,7 \text{ м}^2/\text{с}$, $C = 93,11 \text{ м}^3/\text{м}^2$. Швидкість фільтрації, для рекомендованих фільтрувальних матеріалів Бельтингу та глопробивної повсті, становить $56,6 - 69,7 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$, опір шару осаду процесу фільтрації становить $3,3 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$.

Розроблена технологічна схема та технологічний режим реагентного очищення стічних вод, що містять сполуки Cr^{6+} . Запропонована модель матеріального балансу процесу очищення, яка враховує загальний солеміст в свіжій воді, що надходить на промивку виробів після хромування та зміну загального солемісту в очищеній воді.

Встановлено, що за фізико-хімічними властивостями та технічними характеристиками осад, утворений в наслідок розробленої технології реагентного очищення Cr^{6+} -вмісних стічних вод, задовольняє характеристикам

пігментів, які використовуються для виготовлення пасивуючих ґрунтівок та емалей.

Ключові слова: *Cr(VI)-вмісні стічні води, реагентне осадження, рН середовища, залишкова концентрація, рівень ГДК, утилізація, технологічні параметри, ресурсозберігаюча технологія.*

Список публікацій здобувача:

1. Шорохов М.М., Суворін О.В., Казаков В.В., Ожередова М.А. Вплив надлишку осаджувача на очищення Cr^{6+} вмісних стічних вод промислових підприємств / *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.* – Сєверодонецьк: СНУ. – 2018. - № 3 (244). – С. 109 – 113.

Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень та їх обробка.

2. Шорохов М.М., Ожередова М.А., Суворін О.В., Заїка Р.Г., Доценко А.Д. Вплив додавання затравочних кристалів BaCrO_4 та наявності ацетат-іонів на залишкову концентрацію Cr(IV) в очищених розчинах / *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.* – Сєверодонецьк: СНУ. – 2019. - № 7 (255). – С. 98 – 102.

Особистий внесок здобувача – критичний аналіз джерел інформації, виконання експериментальних досліджень, обробка експериментальних даних

3. Суворін О.В., Шорохов М.М., Ожередова М.А., Зубцов Є.І. Високоєфективна технологія знешкодження Cr(VI) -вмісних промивних вод електрохімічних виробництв / *Вісник Черкаського державного технологічного університету.* – 2019. - №4. – С. 88 – 95.

Особистий внесок здобувача – критичний аналіз методів очищення Cr(VI) -вмісних промивних вод, дослідження температурного режиму технології, що розробляється.

4. Towards Development IoT-Based Water Quality Monitoring System / Inna Skarga-Bandurova, Yana Krytska, Mikhail Shorokhov, Oleksandr Suvorin, Lina Barbaruk, Maryna Ozheredova // *The First International Symposium on Artificial*

Intelligence, IoT, Robotics and Smart Systems (AIRS2-19), Istanbul, Turkey. P.P. 140 – 146.

Особистий внесок здобувача – критичний аналіз джерел інформації, обґрунтування виконання експериментальних досліджень.

5. Суворін О.В., Ожередова М.А., Близнюк О.М., Шорохов М.М., Зубцов Є.І., Критська Я.О. Реагентне очищення Cr(VI)- вмісних промивних вод. Вплив дозування Ca(OH)₂ та Ba(OH)₂ на ступінь очищення / *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* – 2020. - №. 2, С. 112 - 117.

Особистий внесок здобувача – критичний аналіз джерел інформації, виконання експериментальних досліджень, обробка отриманих результатів.

6. Шорохов М.М., Суворін О.В., Ожередова М.А. Вплив температури та інтенсивності перемішування на технічні характеристики хімічно утворюваної суспензії PbCrO₄ / *Вісник Національного Технічного Університету «ХПІ».* Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів, 2020. № 1. – С. 3 – 7.

Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень та їх математична обробка, обґрунтування висновків.

7. Патент України на корисну модель 133168, МПК C02F 1/62 (2006.01). Спосіб сумісної утилізації відпрацьованих промивних вод, що містять сполуки шестивалентного хрому, та лужних стічних вод содового виробництва / Шорохов М.М., Суворін О.В., Ожередова М.А., Зубцов Є.І., Барбарук, Л.В., Критська Я.О., Мочалов В.В.; заявник та власник патенту ТОВ «ДАЙМОНТХІМ»; заявл. 22.10.2018 ,опубл. 25.03.2019, Бюл. № 6.

Особистий внесок здобувача – виконано усі необхідні експерименти щодо розробки нового способу утилізації Cr⁶⁺ вмісних стічних вод та лужних відходів содового виробництва, підготовано всю необхідну документацію для оформлення заявки на корисну модель.

8. Григоренко Ю.Ю., Шорохов М.М., Суворін О.В., Заїка Р.Г. Оцінка ефективності технологій утилізації Cr⁶⁺ вмісних стічних вод промислових підприємств на основі SWOT-аналізу / *Технологія-2018 : матеріали XXI*

міжнар.наук.-техн. конф. - Сєвєродонецьк : Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля, 2018. – С. 83 - 85.

Особистий внесок здобувача – узагальнення результатів огляду науково-технічної літератури.

9. Григоренко Ю.Ю., Шорохов М.М., Суворін О.В. Ефективність технологій утилізації Cr^{6+} вмісних стічних вод промислових підприємств / *Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів. Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції – Рубіжне: видавець О. Зень, 2018. – С. 161 - 162.*

Особистий внесок здобувача – узагальнення результатів огляду науково-технічної літератури, підготовка тез доповіді.

10. Shorokhov M.N., Ozheredova M. A., Suvorin A.V. Effect of temperature and redundant excess on the effectiveness of purification of Cr(VI) - containing wastewater / *The 7th International conference - Science and society, Accent Graphics Communications & Publishing, Hamilton, Canada, 2018. - P. 51 - 56.*

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів та підготовка публікації.

11. Шорохов М.М., Ожередова М.А., Суворін О.В. Вплив типу осаджувача на ефективність очищення Cr^{6+} - вмісних стічних вод промислових підприємств / *Perspectives of science and education. Proceedings of the 3rd International youth conference. SLOVO\WORD, New York, USA., 2018. - P. 235 – 244.*

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обґрунтування вибору осаджувача та підготовка публікації.

12. Шорохов М.М., Суворін О.В., Ожередова М.А. Дослідження впливу дозування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та $\text{Ba}(\text{OH})_2$ на ступінь очищення $\text{Cr}(\text{VI})$ - вмісних промивних вод / *Topical Issues of the Development of Modern Science. Adstracts of International Scientific and Practical Conference. Sofia, Bulgaria, 2019. – P. 204 - 208.*

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обґрунтування дози осаджувача та послідовності його внесення та підготовка публікації.

13. Бескровна І.О., Шорохов М.М., Суворін О.В., Заїка Р.Г. Сумісна утилізація Cr(VI) та Zn(II) вмісних промислових стічних вод / *Майбутній науковець – 2019: матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю, м. Сєвєродонецьк., Ч. I., С. 40 – 41.*

Особистий внесок здобувача – обґрунтування та проведення експериментальних досліджень, підготовка публікації.

14. Суворін О.В., Ожередова М.А., Зубцов Є.І., Шорохов М.М., Титаренко А.О., Яровий Є.В. Відходи виробництва кальцинованої соди як перспективна вторинна сировина / *Технологія-2020 : Матеріали міжнар.наук.-техн. конф. – Сєвєродонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2020. – С. 11 - 13.*

Особистий внесок здобувача – обґрунтування використання відходів содового виробництва для очищення стічних вод електрохімічних виробництв, підготовка публікації.

15. Титаренко А.О., Яровий Є.В., Ожередова М.А., Зубцов Є.І., Шорохов М.М., Суворін О.В. Аналіз методів утилізації шламів содового виробництва / *Технологія-2020 : Матеріали міжнар.наук.-техн. конф. – Сєвєродонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2020. – С. 88 - 90.*

Особистий внесок здобувача – проведення огляду науково-технічної літератури з методів утилізації відходів содового виробництва.

16. Шорохов М.М., Суворін О.В., Ожередова М.А. Дослідження впливу технологічних параметрів на процес хімічного осадження основних солей хрому (VI) з відпрацьованих хром(VI) вмісних розчинів / *Сучасні виклики і актуальні проблеми науки, освіти та виробництва: міжгалузеві диспути : Матеріали VII Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції. – Київ, 2020. – С. 145 - 150.*

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обґрунтування вибору ефективного діапазону температури та регулювання значення рН.

17. Шорохов М.М. Суворін О.В., Ожередова М.А. Вплив зміни технологічних параметрів на характеристики хімічно утвореної суспензії BaCrO₄ / *«Майбутній науковець –2020»: Матеріали всеукраїнської науково-*

практичної конференції з міжнародною участю. - Сєвєродонецьк, 2020. - С. 180 – 182.

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, узагальнення отриманих результатів.

18. Шорохов М.М. Суворін О.В., Ожередова М.А. Фізико-хімічний склад продуктів осадження Cr^{6+} з відпрацьованих хромвмісних розчинів / «Майбутній науковець –2020»: Матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю. - Сєвєродонецьк, 2020. - С. 182 – 184.

Особистий внесок здобувача – узагальнення отриманих результатів рентгеноструктурного аналізу осадів та підготовка публікації

ABSTRACT

Shorokhov M.M. Resource-saving technology for utilization of Cr^{6+} containing wastewater - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a PhD degree in specialty 161 Chemical Technology and Engineering (16 Chemical and bioengineering). - Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk, 2021.

The dissertation is devoted to the solution of the actual scientific and technical problem of creation of resource - saving technology of utilization of Cr^{6+} of containing sewage with use of wastes of soda production and reception of marketable products.

Hexavalent chromium compounds pose a serious danger to surface and groundwater, have the properties of toxicants of cumulative and additive nature, can have mutagenic and carcinogenic effects on living organisms.

Most of the industrial methods of wastewater treatment from Cr (VI) compounds are either simple in technology and operation, but allow to obtain treated water with residual concentrations of Cr (VI), which are hundreds of times higher than the MPC, or expensive, difficult to perform and operate. Some of the known methods of disposal of Cr (VI) -containing wastewater are focused on imported equipment and valuable basic and auxiliary substances and, for the most part, involve the generation of new types of waste, which, in turn, require disposal. In today's

complex economic environment, inexpensive and efficient reagent methods for the treatment of Cr (VI) -containing wastewater are of particular interest, with extensive use of local industrial waste as an auxiliary raw material and the product of which should be substances suitable for further use in industry and everyday life.

Theoretically calculated residual concentrations of CrO_3^{2-} and SO_4^{2-} achieved by chemical precipitation of sparingly soluble salts of barium (II) chromates and sulfates from solutions of H_2CrO_4 and H_2SO_4 of different concentrations, both individual and in their combined presence, saturated at 20°C aqueous solutions $\text{Ba}(\text{OH})_2$ and BaCl_2 . Established the interdependence of pH, electrical conductivity and residual concentration of CrO_4^{2-} in the clarified parts of suspensions on the molar ratio Ba, which allows to organize a continuous process of purification of Cr (VI) - containing wastewater in a wide range of initial concentrations of CrO_4^{2-} .

Determined the effect of preliminary alkalization of H_2CrO_4 and H_2SO_4 solutions with alkaline Ca^{2+} - containing solutions, including aqueous extract from soda production sludge, on the reduction of residual concentration of CrO_4^{2-} and SO_4^{2-} in the formation of sparingly soluble BaCrO_4 and BaSO_4 by precipitation of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solutions. Proved the possibility of automated dosing of reagents based on the pH value of solutions. This creates the preconditions for the organization of a continuous process of purification of Cr (VI) -containing wastewater, which is especially important for the processes of washing products after electrochemical chromium plating, chromatization and passivation.

Studies in the system H_2CrO_4 - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - H_2O - BaCrO_4 determined the kinetic parameters of the process of solid phase formation during chemical precipitation of BaCrO_4 from aqueous solutions of H_2CrO_4 and $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Established the dependence of the deposition rate of BaCrO_4 on the initial concentration of H_2CrO_4 and the degree of supersaturation has been, which allows to calculate the residual concentration of CrO_4^{2-} in the deposition process. It is determined that upon reaching the degree of supersaturation of the solution of 1.1, the process of formation of BaCrO_4 crystals proceeds in the metastable region and is satisfactorily described by the kinetic equation $W = 0,065 \cdot \left(\frac{C'}{C_0}\right)^{1,1}$. The rate of decrease of CrO_3 concentration in the liquid phase is satisfactorily described by a first-order kinetic

equation with a rate constant $k_0 = 41,2 \cdot 10^3$. The value of the concentration of H_2CrO_4 at which it is almost impossible to carry out the process of $BaCrO_4$ formation in the considered system and mode, is about $9,6 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Established the dependence of the average particle size of the solid phase of suspensions on the rate of their stratification from the molar ratio Ba, mixing speed and temperature, which allows to optimize the filtration process and obtain precipitates of a given particle size distribution. Determined with X-ray diffraction and chemical analysis that the precipitate formed in the system $H_2CrO_4 - H_2SO_4 - Ba(OH)_2 - Ca(OH)_2 - BaCrO_4 - BaSO_4 - CaSO_4 - H_2O$ contains (% rel.): 71,8 – 74,3 $BaCrO_4$, 18,6 – 19,1 $BaSO_4$, 2,7 – 7,1 $CaCrO_4$ and up to 2.5 $CaSO_4$ and is virtually independent of the alkalizing reagent. The precipitate is homogeneous in particle size distribution: about 83% of the mass are particles with a size of 29 μm and $\approx 15\%$ of the mass - particles with sizes from 8.3 to 10.5 μm and only 1.9% of the mass are particles with sizes from 1,3 to 8.3 μm .

Studies on a large laboratory installation proved the required sequence, confirmed the possibility of automated dosing of the required number of reagents according to the pH value of the medium and the feasibility of reusing purified water for washing products after chrome plating. Experimentally proved the feasibility and conditions of use for alkalizing the environment of water extract from sludge soda production. The calculated filtration constants of the formed suspension: $K = 3.7$ m^2/s , $C = 93.11$ m^3/m^2 . The filtration rate, for the recommended filter materials of Belting and globe, is $56.6 - 69.7 \frac{m^3}{m^2 h}$, the resistance of the sediment layer of the filtration process is about $3.3 \cdot 10^{13}$ m^2 .

Developed the technological scheme and technological mode of the process of reagent wastewater treatment containing Cr^{6+} compounds. Proposed a model of material balance of the purification process, which takes into account the total salt content in fresh water, which enters the washing of products after chromium plating and the change of the total salt content in the purified water.

It is established that the physical and chemical properties and technical characteristics of the sludge formed as a result of the developed technology of reagent

treatment of Cr⁶⁺ -containing wastewater, satisfies the characteristics of pigments used for the manufacture of passivating primers and enamels.

Key words: Cr (VI) -containing wastewater, reagent deposition, medium pH, residual concentration, MPC level, utilization, technological parameters, resource-saving technology.