



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 89559

(13) U

(51) МПК

C02F 1/62 (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2013 13557**

(22) Дата подання заявки: **21.11.2013**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **25.04.2014**

(46) Публікація відомостей **25.04.2014, Бюл.№ 8**  
про видачу патенту:

(72) Винахідник(и):

**Верьовка Олег Сергійович (UA),  
Носовський Олег Ігорович (UA)**

(73) Власник(и):

**Верьовка Олег Сергійович,  
вул. Заболотного, 30, кв. 197, м. Київ, 03087 (UA),  
Носовський Олег Ігорович,  
вул. Микільсько-Ботанічна, 17/19, кв. 60, м.  
Київ, 01033 (UA)**

(74) Представник:

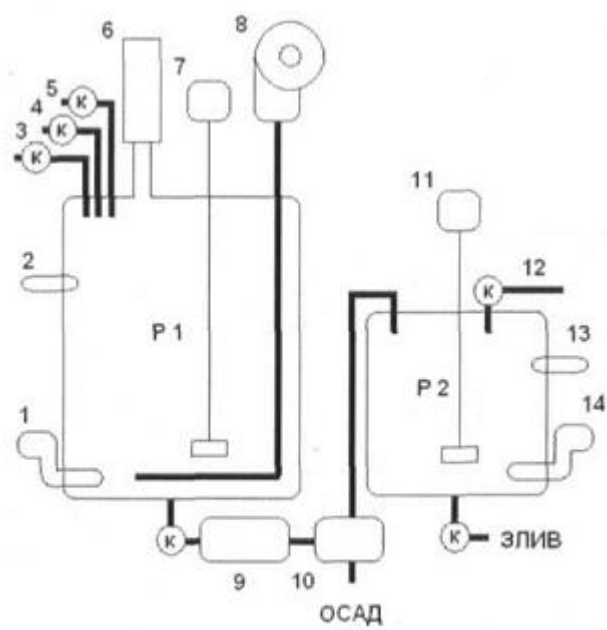
**Черепов Леонід Володимирович, реєстр.  
№19**

## (54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ І СТІЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК ХРОМУ

(57) Реферат:

Спосіб очищення промислових і стічних вод від сполук хрому включає очищення від сполук шестивалентного хрому, причому розчини, які підлягають очищенню від сполук хрому, подають через перший трубопровід і накопичують у першому резервуарі, де при перемішуванні мішалкою здійснюють відновлення розчинених сполук шестивалентного хрому, потім туди через другий трубопровід подають відновлювальний розчин надлишку сульфату двовалентного заліза, після здійснення окислювально-відновної реакції при постійному перемішуванні проводять залуження реакційної суміші лужним розчином, що подають через третій трубопровід, до рівня рН  $10,0 \pm 1,0$  з осадженням катіонів тривалентного хрому, дво- та тривалентного заліза, далі за допомогою заглибного аератора за постійного перемішування проводять насичення реакційної суміші киснем повітря, що забезпечує перетворення гідроксиду двовалентного заліза на гідроксид тривалентного, при цьому відбувається ізоморфне осадження іонів хрому (III) надлишком гідроксиду заліза (III), утворену суспензію ізоморфного осаду подають насосом на фільтр, де відокремлюють нерозчинний ізоморфний осад, а звільнений від сполук хрому та заліза розчин подають до другого резервуару, де за постійно працюючої мішалки піддають нейтралізації розчином-закислювачем до екологічно припустимого рівня рН 6,5-8,5, після чого направляють до стоку.

UA 89559 U



Фіг.

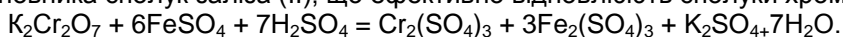
Корисна модель належить до обробки води промислових і стічних вод, зокрема до очищення води від сполук важких металів, і може бути використана для очищення промислових і стічних вод від іонів шести- і тривалентного хрому.

5 Сполуки шести- і тривалентного хрому використовують у гальванотехніці, хімічній обробці металів, шкіряній, хімічній та радіотехнічній промисловості, що призводить до утворення значних об'ємів відпрацьованих вод, які містять сполуки шести- і тривалентного хрому. Сполуки три- і, особливо, шестивалентного хрому мають важку токсичну і онкогенну дію, що обумовило жорсткі обмеження їх присутності в навколишньому середовищі.

10 Відомо способи очищення відпрацьованих розчинів сполук хрому, що передбачають відновлення шестивалентного хрому до тривалентного і осадження його у формі гідроксиду хрому  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  [Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Металлургия, 1989, с. 95].

15 Як реагенти-відновники використовують сульфит ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), бісульфіт ( $\text{NaHSO}_3$ ) або тіосульфат ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) натрію. Токсичність, ціна цих реагентів, а також утворення внаслідок окислювально-відновної реакції великої кількості сульфатних аніонів, які перешкоджають осадженню гідроксиду хрому через утворення розчинних комплексних сульфатів хрому (III), суттєво обмежує застосування цих методів.

20 Як реагенти-відновники також використовують сірчистий газ ( $\text{SO}_2$ ) або гідразин ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) - речовини, достатньо токсичні. Найбільше розповсюдження отримало використання як хімічного відновника сполук заліза (II), що ефективно відновлюють сполуки хрому (VI) до хрому (III):

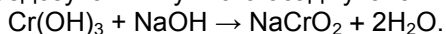


Так, для відновлення шестивалентного хрому з наступним осадженням  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  використовують суміш, що містить сульфат заліза (II), сульфат амонію, гідрокарбонат натрію, крохмаль, глину [RU Патент РФ № 2006484, C02F 1/62, 1994].

25 До недоліків зазначеного методу можна віднести неможливість повного осадження катіонів хрому внаслідок утворення стабільних розчинних комплексних сполук з аміаком.

Цього недоліку позбавлено використання як відновника відпрацьованого розчину гальванічного виробництва [Авт. св. СССР № 1837734, C02F 1/66, 1990].

30 Проте при цьому для осадження тривалентного хрому використовують їдкий натр, їдке калі або вапняне молоко, які сприяють утворенню розчинних хромітів навіть при локальному передозуванні лужного осаджування:



Тому осадженням лугом неможливо досягнути повноти осадження.

35 Для повного осадження іонів хрому і заліза пропонують відпрацьовані розчини ванн знежирювання, що містять тринатрійфосфат [RU № 2110486, C02F 1/66, 1998].

Проте таке рішення потребує забезпечення точного стехіометричного співвідношення фосфат-іонів і катіонів металів, які осаджуються, а це суттєво ускладнює і здорожує процедуру очищення.

40 Відомо спосіб, оснований на відновленні хрому (VI) залізоалюмохлоридним розчином, який одержують при цементації міді алюмінієвою стружкою відпрацьованих розчинів травлення плат печатного монтажу. При цьому повне відновлення  $\text{Cr}(\text{VI})$  до  $\text{Cr}(\text{III})$  незалежно від вихідного вмісту  $\text{Cr}(\text{VI})$  забезпечується при співвідношенні  $\text{Cr}(\text{VI})$  до  $\text{Fe}(\text{II})$  1:3,5. Наступне осадження  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  здійснюють відпрацьованим лужним розчином хімічного фрезерування деталей з алюмінію та його сплавів. Алюмінат натрію, що міститься у розчині, інтенсифікують осадженням гідроксиду хрому (III) [Шутько А.П., Коротченко В.С. и Супрунчук В.И. Химическая технология, 1989, № 6, с. 89].

45 До недоліків способу слід віднести введення в очищувальну середу катіонів алюмінію (III), що через виражені амфотерні властивості розчиняються як у кислому, так і в лужному середовищі. Це виключає повне очищення розчину від тривалентних катіонів. Є також певні утруднення через необхідність отримання відпрацьованих лужних розчинів хімічного фрезерування деталей з алюмінію та його сплавів.

Відомо спосіб очищення стічних вод від хрому, який полягає в обробці реагентами - зольною рідиною і лігніном, наступному відстоюванні і фільтрації. Обробку здійснюють спочатку лігніном до pH 3, а потім зольною рідиною до pH 8-9 [RU № 2088541 C1, C02F 1/62, 1997].

55 Такий спосіб очищення стічних вод від хрому придатний лише для хрому (III), що застосовують у шкіряній промисловості, оскільки сполуки хрому (VI) досить стабільні. Спосіб призначений лише для хрому (III), по хрому (VI) зовсім не ефективний.

Відомо також спосіб очищення стічних вод від хрому шляхом нейтралізації стічних вод і сорбції на пористому матеріалі - гідроксиді міді [RU № 2081842 C1, C02F 1/28, 1997].

За найпростішими розрахунками таке очищення гарантує забруднення стічних вод іонами міді в концентрації, рівній або більшій допустимій.

Відомо спосіб глибокого очищення стічних вод від хрому (III), який здійснюється шляхом введення 50-150 %-ного надлишку осаджувача оксиду (гідроксиду) магнію, що збільшує ступінь і швидкість очищення розчину від хрому. Для покращення якості гідроксиду хрому, що регенерують, і повернення осаджуваного в процес отриманий осад гідроксиду хрому відділяють, розчиняють у кислоті і обробляють лугом до pH 9,0-9,5 для виділення осаду чистого гідроксиду хрому, а потім до pH 11,5 для виділення осаджувача-гідроксиду магнію і повернення його в процес охолодження хрому [RU № 2068396 C1, C02F 1/62, 1996].

Спосіб ефективний лише по хрому (III), призводить до утворення значних додаткових об'ємів забруднених стічних вод, а щодо хрому (VI), то він зовсім не ефективний.

Найближчим до корисної моделі, що заявляється, є спосіб очищення води від хрому (VI), який містить сорбцію, а як сорбент використовують розчин гумату амонію в співвідношенні з розчином хрому (VI), що дорівнює (4÷1):(5÷50), при  $\text{pH} \leq 2$ , створеному сірчаною кислотою [UA № 58042 A, C02F 1/28, 2003].

Сорбція хрому (VI) багаторазовим надлишком гумату амонію призводить до забруднення стічних вод. Гумат амонію належить до структурних аналогів стероїдів, що виявляють шкідливий вплив на людський організм. Забруднення вод такого роду сполуками в останні роки виросло в тяжку екологічну проблему.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення економічного способу очищення промислових і стічних вод від сполук хрому, який би був простим за технологією і давав би повне очищення води.

Поставлену задачу вирішують тим, що у способі очищення промислових і стічних вод від сполук хрому, що включає очищення від сполук шестивалентного хрому, згідно з корисною моделлю, які підлягають очищенню від сполук хрому, подають через перший трубопровід і накопичують у першому резервуарі, де при перемішуванні мішалкою здійснюють відновлення розчинених сполук шестивалентного хрому, потім туди через другий трубопровід подають відновлювальний розчин надлишку сульфату дво- та тривалентного заліза, після здійснення окислювально-відновної реакції при постійному перемішуванні проводять залуження реакційної суміші лужним розчином, що подають через третій трубопровід, до рівня pH 10,0±1,0 з осадженням катіонів тривалентного хрому, дво- та тривалентного заліза, далі за допомогою заглибного аератора за постійного перемішування проводять насичення реакційної суміші киснем повітря, що забезпечує перетворення гідроксиду дво- та тривалентного заліза на гідроксид тривалентного, при цьому відбувається ізоморфне осадження іонів хрому (III) надлишком гідроксиду заліза (III), утворену суспензію ізоморфного осаду подають насосом на фільтр, де відокремлюють нерозчинний ізоморфний осад, а звільнений від сполук хрому та заліза розчин подають до другого резервуару, де за постійно працюючої мішалки піддають нейтралізації розчином-закислювачем до екологічно припустимого рівня pH 6,5-8,5, після чого направляють до стоку.

Створено економічний і простий за технологією спосіб знешкодження розчинів, що містять хром, з використанням надлишку заліза як відновника співосадження катіонів хрому (III) надлишком гідроксиду заліза (III), що утворюється внаслідок окислення киснем повітря гідроксиду заліза (II). Використовуються відпрацьовані розчини ванн травлення чорних металів і відходів металообробки як реагент-відновник, відпрацьовані лужні розчини для осадження суміші гідроксидів хрому (III) та заліза (II) і окислення заліза (II) до гідроксиду заліза (III) киснем повітря. Спосіб дозволяє використовувати як реагенти відновника і осаджувача відходи виробництв і одержати цільовий продукт, який знаходить використання в народному господарстві.

Спосіб, що заявляється, відрізняється від прототипу

- легкістю окислення гідроксиду заліза (II) до гідроксиду заліза (III) киснем повітря;
- низькою розчинністю гідроксиду заліза (III) в нейтральних і слаболужних розчинах;
- схильністю катіонів хрому (III) до ізоморфного співосадження гідроксидом заліза (III).

Ізоморфним співосадженням називають утворення змішаних кристалічних осадів, що містять основний компонент і домішки, захоплені з розчину. Здатність до співосадження тих або інших іонів визначається подібністю їх валентностей та іонних радіусів. В.И. Вернадський визначив 8 ізоморфних рядів катіонів і аніонів. При цьому 3 катіони хрому (III) і заліза (III) належать до одного - першого - ряду, а катіони заліза (II) - до сьомого [Дробное осаждение и соосаждение / в кн.: Ф.М. Шемякин, А.Н. Карпов, А.Н. Брусенцов. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1965, - С. 77-81].

Іонні радіуси катіонів хрому (III) і заліза (III) досить подібні 0,67 та 0,65 Å, тоді як у заліза (II) - 0.83 Å.

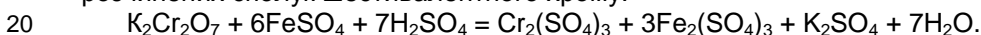
Низка розчинність гідроксиду заліза (III) та ізоморфних осадів, утворених на його основі, дозволяє повністю видалити з розчинів, що очищаються, іони хрому у вигляді осаду, практично нерозчинного в сольових, слабкокислих і слаболужних середовищах.

Корисна модель пояснюється на кресленні - схемою установки очищення промислових і стічних вод від сполук хрому.

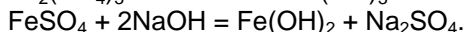
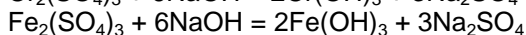
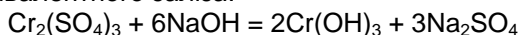
Установка містить резервуар Р1, оснащений рН-метричним обладнанням 1, показником 2 рівня рідини, трубопроводом 3 подачі розчинів, що підлягають очищенню від сполук хрому, трубопроводом 4 подачі відновлювального розчину надлишку сульфату двовалентного заліза, трубопроводом 5 подачі лужного розчину 5, бризкоуловлювачем 6, заглибною мішалкою 7 і повітряним компресором 8 із заглибним аератором. Резервуар Р1 сполучено через насос 9 для перекачування суспензії і фільтр 10 з резервуаром Р2, який оснащено заглибною мішалкою 11, трубопроводом 12 подачі розчину-закислювача, показником 13 рівня рідини і рН-метричним обладнанням 14 для доведення значення рН розчину до екологічно допустимого рівня.

Спосіб, що заявляється, здійснюють наступним чином.

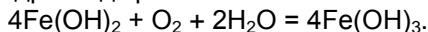
Розчини, що підлягають очищенню від сполук хрому, подають через трубопровід 3 та накопичують в резервуарі Р1, де при перемішуванні мішалкою 7 здійснюють відновлення розчинених сполук шестивалентного хрому:



Відновлювальний розчин надлишку сульфату двовалентного заліза подають через трубопровід 4. Після проходження окислювально-відновної реакції при постійному перемішуванні проводять залуження реакційної суміші лужним розчином, що подають через трубопровід 5, до рівня рН  $10 \pm 1$  з осадженням катіонів тривалентного хрому, дво- та тривалентного заліза:



За допомогою заглибного аератора 8 за постійного перемішування проводять насичення реакційної суміші киснем повітря, що забезпечує перетворення гідроксиду двовалентного заліза на гідроксид тривалентного:

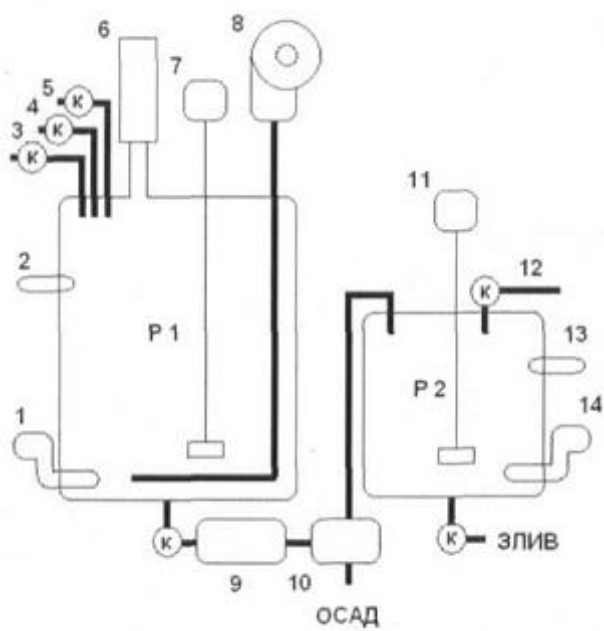


При цьому відбувається ізоморфне осадження іонів хрому (III) надлишком гідроксиду заліза (III).

Утворену суспензію ізоморфного осаду  $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_3$  подають насосом 9 на фільтр 10, де відокремлюють нерозчинний ізоморфний осад  $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_3$  (на схемі - ОСАД), а звільнений від сполук хрому та заліза розчин подають до резервуару Р2, де за постійно працюючої мішалки 11 піддають нейтралізації розчином-закислювачем, який подають трубопроводом 12, до екологічно припустимого рівня рН 6,5-8,5, після чого направляють до стоку (на схемі - ЗЛИВ).

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб очищення промислових і стічних вод від сполук хрому, що включає очищення від сполук шестивалентного хрому, який **відрізняється** тим, що розчини, які підлягають очищенню від сполук хрому, подають через перший трубопровід і накопичують у першому резервуарі, де при перемішуванні мішалкою здійснюють відновлення розчинених сполук шестивалентного хрому, потім туди через другий трубопровід подають відновлювальний розчин надлишку сульфату двовалентного заліза, після здійснення окислювально-відновної реакції при постійному перемішуванні проводять залуження реакційної суміші лужним розчином, що подають через третій трубопровід, до рівня рН  $10,0 \pm 1,0$  з осадженням катіонів тривалентного хрому, дво- та тривалентного заліза, далі за допомогою заглибного аератора за постійного перемішування проводять насичення реакційної суміші киснем повітря, що забезпечує перетворення гідроксиду двовалентного заліза на гідроксид тривалентного, при цьому відбувається ізоморфне осадження іонів хрому (III) надлишком гідроксиду заліза (III), утворену суспензію ізоморфного осаду подають насосом на фільтр, де відокремлюють нерозчинний ізоморфний осад, а звільнений від сполук хрому та заліза розчин подають до другого резервуара, де за постійно працюючої мішалки піддають нейтралізації розчином-закислювачем до екологічно припустимого рівня рН 6,5-8,5, після чого направляють до стоку.




---

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601