

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД КОЖЕВЕННЫХ, ТРАВИЛЬНЫХ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ ИОНОВ ХРОМА

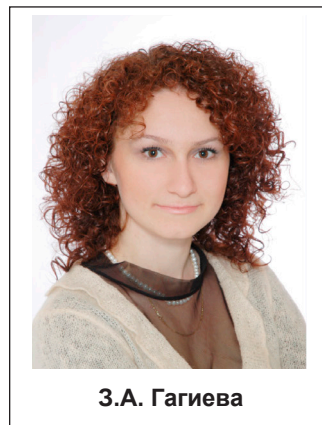
Л.А. Воропанова\*, Ф.А. Гагиева\*\*, З.А. Гагиева\*\*\*



Л.А. Воропанова



Ф.А. Гагиева



З.А. Гагиева

**Аннотация.** Исследовано извлечение ионов Cr (III) из водного раствора соли  $Cr_2(SO_4)_3$  и смеси солей  $Cr_2(SO_4)_3$  и  $K_2Cr_2O_7$ . Установлено, что из растворов с общей концентрацией хрома  $500 \text{ мг/дм}^3$  возможно селективное извлечение Cr (III) при величине pH вблизи pH его гидратообразования за время не более 30 мин.

**Ключевые слова:** сточные воды, сорбция, хром, водный раствор, концентрация, величина pH, сорбент.

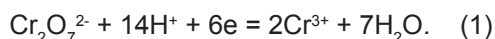
Хром относится к высоко токсичным веществам. Он выделен как особо опасный для окружающей среды наряду с Cd, As, Ni, Hg, Pb, Zn. Сточные воды кожевенных, травильных и гальванических отделений перед сбросом в водные бассейны необходимо очищать от ионов тяжелых металлов до норм ПДК [1, 2].

В сточных водах хром содержится в окисленной Cr (VI) и в восстановленной Cr (III) формах. Обычно Cr (VI) восстанавливают до Cr (III), последний вместе с другими катионами тяжелых металлов осаждают известью, содой и другими щелочными реагентами.

Как видно из данных таблицы, гидроксид хрома (III) амфотерен, его осаждение начинается в кислой, а растворение – в щелочной области.

Для очистки сточных вод от экологически опасных составляющих используют сорбцию с применением как катионитов так и анионитов.

В процессе сорбции аниона Cr (VI) для ряда сорбентов, например активированного костного угля, в области  $pH < 3$  развиваются окислительно-восстановительные процессы между Cr (VI) и сорбентом, приводящие к появлению в растворе восстановленных форм хрома, например по реакции:



Реакция (1) осуществляется тем интенсивнее, чем меньше величина pH и больше время контакта раствора и сорбента [4].

В данной работе исследована сорбция катионов Cr (III) из водных растворов на катионите

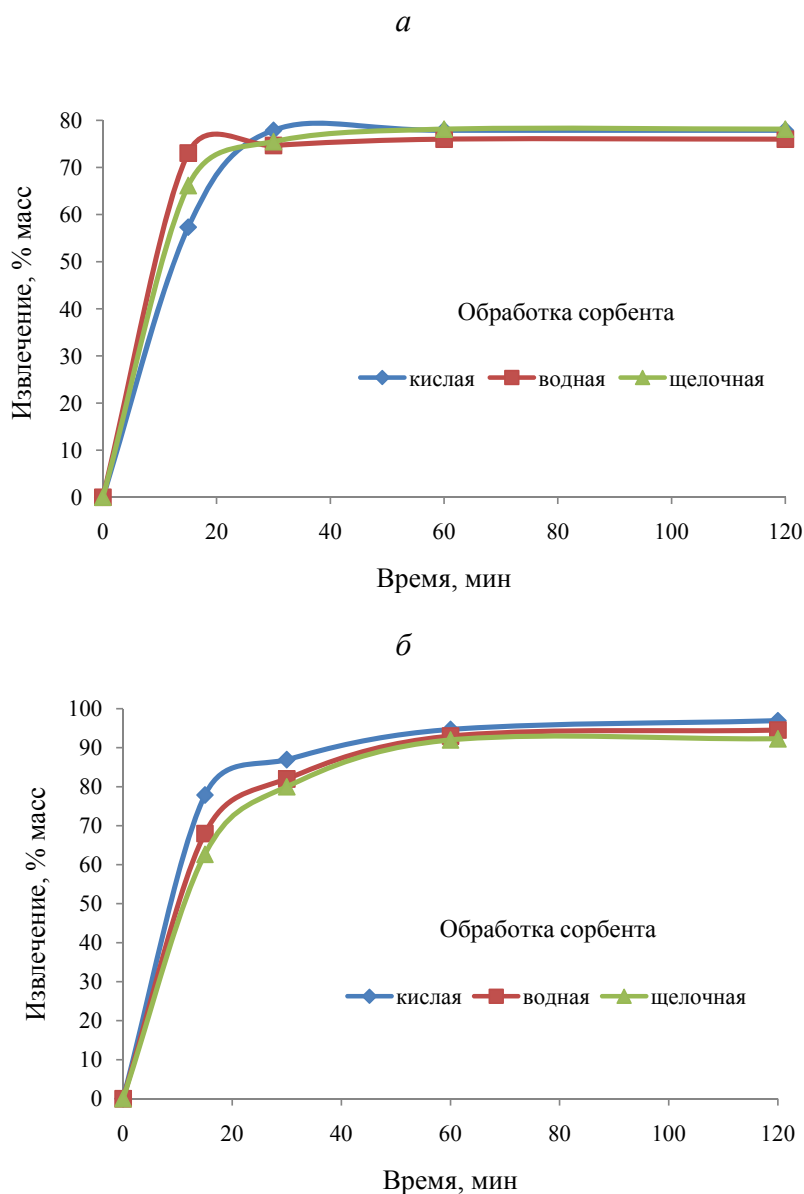
### pH осаждения гидроксида хрома (III) из водного раствора по данным [3]

pH	Процесс
4,0	Начало осаждения из 1 М раствора
4,7	Начало осаждения из 0,01 М раствора
6,8	Практически полное осаждение (концентрация $< 10^{-5}$ М)
9,4	Начало растворения осадка
12-13	Полное растворение осадка

\* Воропанова Лидия Алексеевна – доктор технических наук, профессор СКГМИ (ГТУ) (lidia\_metall@mail.ru).

\*\* Гагиева Фатима Акимовна – кандидат технических наук, патентовед СКГМИ (ГТУ) (fatima.gagieva.80@mail.ru).

\*\*\* Гагиева Залина Акимовна – кандидат технических наук, ведущий инженер Лаборатории вещественного и химического анализа Центра инженерного сопровождения предприятий ОАО «ГМК «Норильский никель»\Заполярный филиал (gagievaza@nk.nornik.ru).



**Рис. 1. Извлечение иона Cr (III) из водного раствора в зависимости от времени и обработки сорбента при pH: а – 2,5; б – 3,5**

марки КУ–2, который получен сульфированием сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ). Гелевый сильнокислотный катионит КУ–2 содержит 8–20 % ДВБ.

Сорбент подвергали предварительной обработке в течение суток в 0,1 н растворах  $H_2SO_4$  (кислая обработка), либо NaOH (щелочная обработка), или в дистиллированной воде (водная обработка).

В исходном растворе, содержащем извлекаемый металл, устанавливали заданное значение pH, которое в процессе извлечения металла менялось, поэтому регулировали pH до исходного значения щелочью NaOH или кис-

лотой  $H_2SO_4$ . Через определенные промежутки времени от начала процесса контролировали концентрацию ионов металла в водной фазе.

На рис. 1 даны результаты сорбции катионов Cr (III) из водного раствора на сорбенте КУ–2 в зависимости от времени и обработки сорбента при pH: а – 2,5; б – 3,5. Видно, что результаты сорбции слабо зависят от предварительной обработки сорбента. Лучшие результаты получены за время не более 30 мин вблизи pH гидратообразования Cr (III): pH = 3,5.

На рис. 2 даны результаты сорбции катионов Cr (III) из водного раствора на сорбенте КУ–2 в зависимости от величины pH, времени сорбции

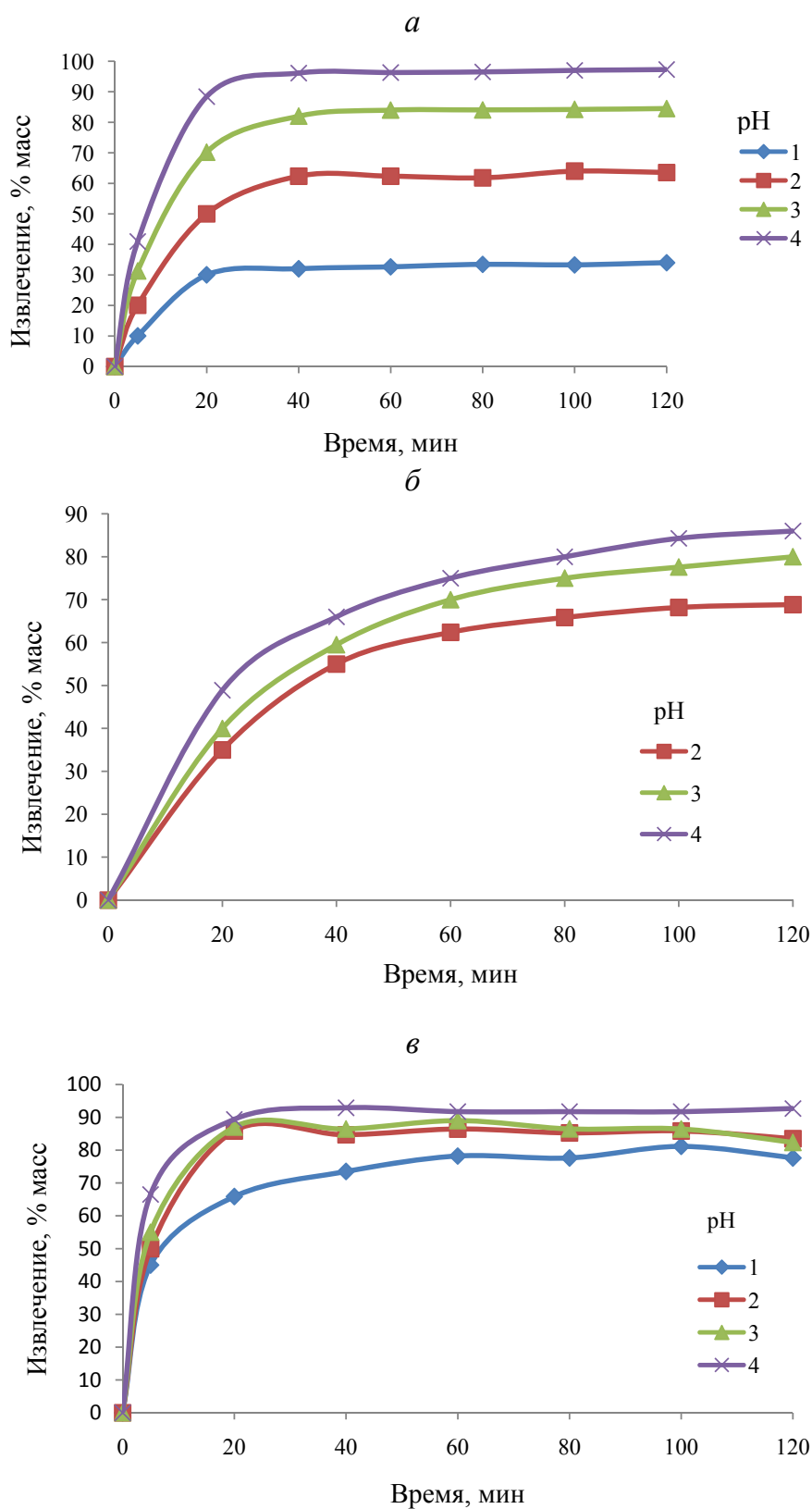
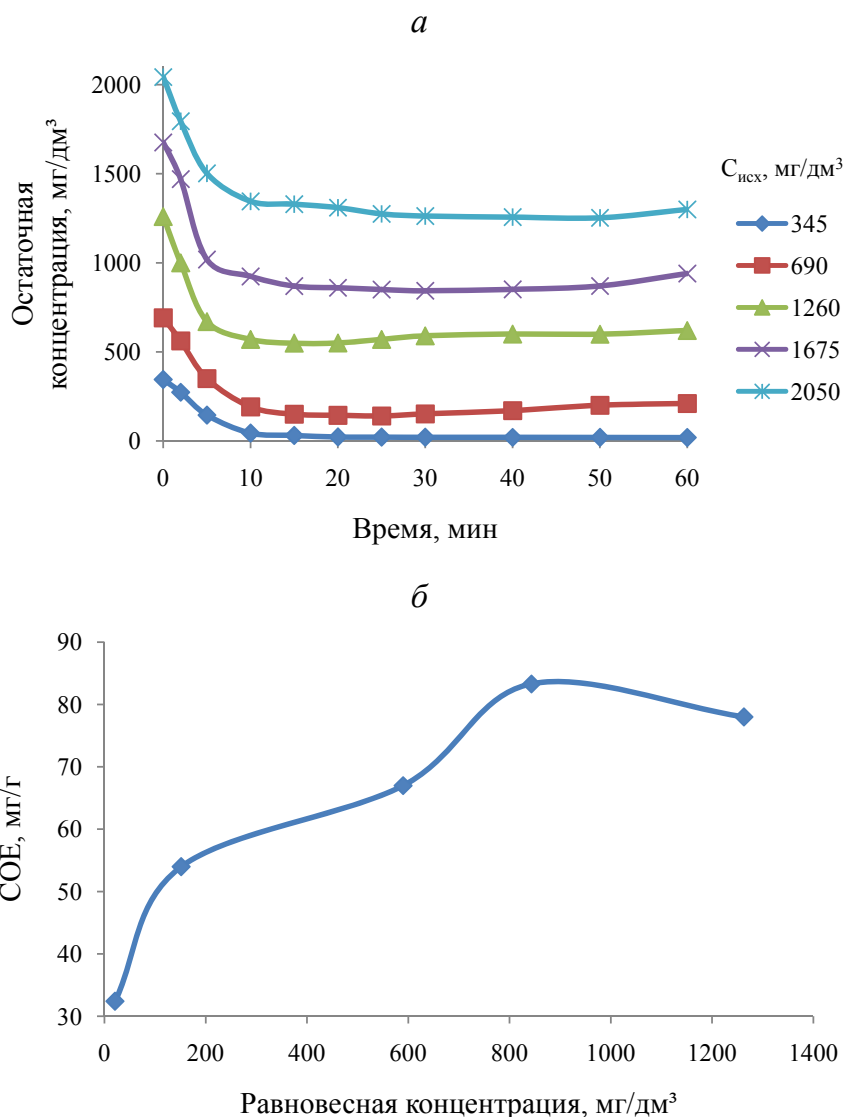


Рис. 2. Зависимость извлечения ионов Cr (III) от величины pH раствора, времени сорбции и предварительной обработки сорбента КУ- 2: а – кислая, б – водная, в – щелочная обработки



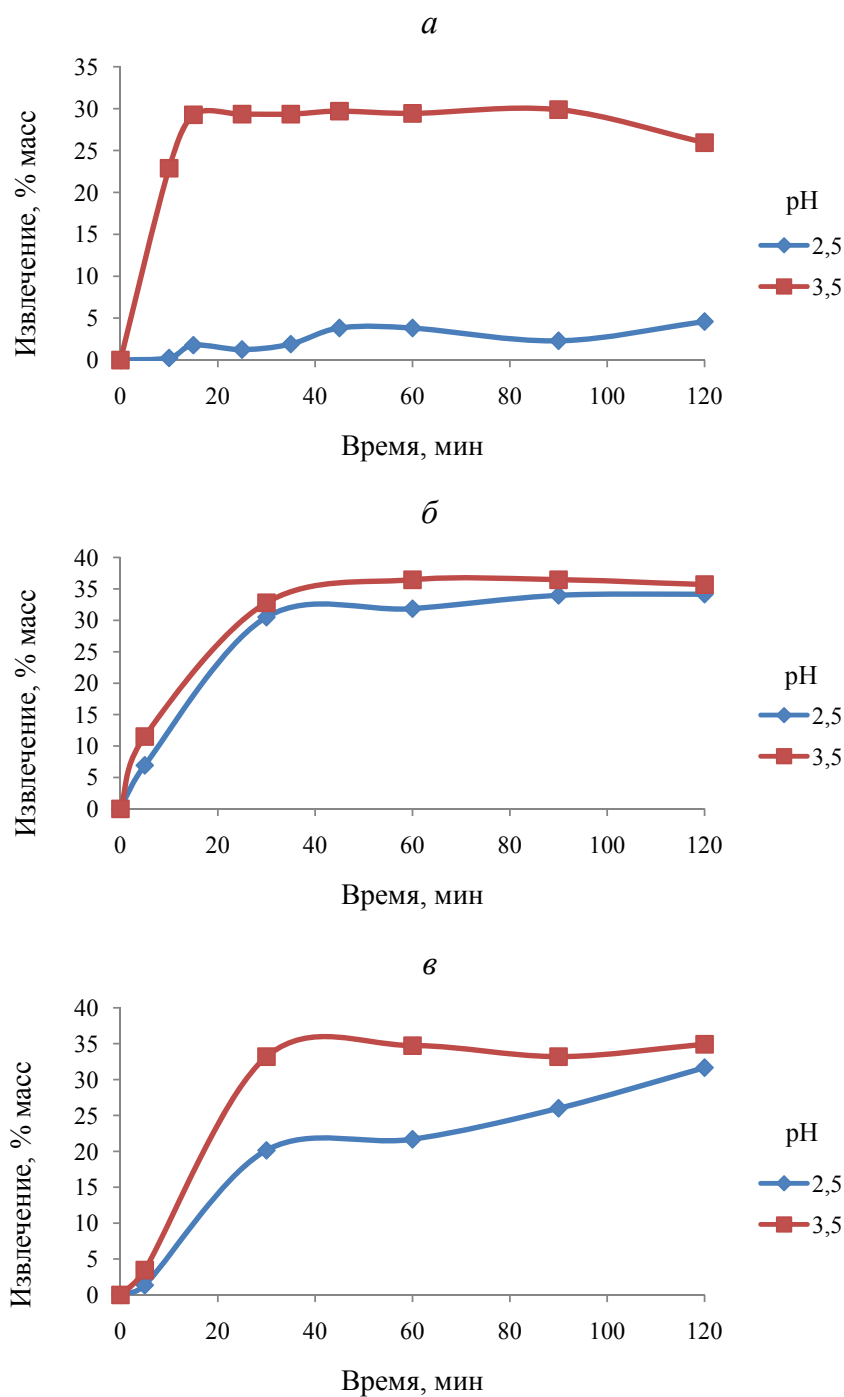
**Рис. 3.** Результаты сорбции Cr (III) из водного раствора при pH = 3,5 и кислой обработке сорбента в зависимости от концентрации и времени сорбции: *a* – зависимость остаточной концентрации Cr (III) от исходной концентрации и времени сорбции, *б* – изотерма сорбции: зависимость статической обменной емкости сорбента COE от равновесной концентрации ионов Cr (III) в момент времени 30 мин.

и предварительной обработки сорбента при концентрации исходного раствора  $\sim 500$  мг/дм<sup>3</sup>. Лучшие результаты сорбции получены при кислой и щелочной обработке сорбента за время 30 мин вблизи pH гидратообразования: pH = 4. Вблизи pH гидратообразования ионов хрома (III) результаты сорбции слабо зависят от предварительной обработки сорбента, однако в более кислой области разница в результатах сорбции становится заметной: щелочная обработка дает более высокие показатели извлечения, чем кислая.

На рис. 3 даны результаты сорбции Cr (III) из водного раствора при pH = 3,5 и кислой обра-

ботке сорбента в зависимости от концентрации и времени сорбции. Равновесие наступает за время 30 мин., величина максимальной статической обменной емкости COE = 80 мг/г.

На рис. 4 даны результаты сорбции хрома из водного раствора смеси солей  $Cr_2(SO_4)_3$  и  $K_2Cr_2O_7$  при молярном соотношении Cr (VI) : Cr (III) = 2 : 1 и общем содержании ионов хрома 500 мг/дм<sup>3</sup>. Извлечение общего хрома из смеси солей составляет примерно 33 %, что соответствует относительному содержанию Cr (III) в растворе. По данным химического анализа содержание Cr (VI) сохраняется неизменным, а



**Рис. 4.** Результаты сорбции хрома из водного раствора смеси солей  $Cr_2(SO_4)_3$  и  $K_2Cr_2O_7$ , при молярном соотношении  $Cr(VI) : Cr(III) = 2 : 1$  в зависимости от величины pH раствора, времени сорбции и обработки сорбента:  
 а – кислая, б – водная, в – щелочная обработки

содержание  $Cr(III)$  уменьшается и в течение 30 мин.  $Cr(III)$  практически полностью сорбируется. Таким образом, сорбцией на катионите марки КУ–2 можно селективно извлечь из раствора  $Cr(III)$ , а раствор, содержащий  $Cr(VI)$ , направить в технологический процесс или на последующее извлечение  $Cr(VI)$ .

### ВЫВОДЫ

1. На катионите марки КУ–2 из сточных вод промышленных предприятий с содержанием  $500 \text{ мг/дм}^3 Cr(III)$  можно извлечь ионы хрома за время не более 30 мин. вблизи pH его гидратообразования.

2. На катионите марки КУ-2 из смеси солей, содержащих ионы Cr (III) и Cr (VI), можно селективно извлечь ионы Cr (III) вблизи pH его гидратообразования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Проскуряков В.А., Шмидт Л.И.** Очистка сточных вод в химической промышленности. Химия. – Л., 1977.
2. **Милованов А.В.** Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. Металлургия. – М., 1971.
3. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. – М., 1989, с. 297.
4. **Воропанова Л.А.** Теория и практика сорбционных процессов извлечения цветных металлов из водных растворов. – Владикавказ: ООО НПКП «Мавр», 2014.

## CLEANING OF SEWAGES FROM THE IONS OF CHROME OF LEATHER, ETCHANT AND GALVANIC PRODUCTIONS

Voropanov L.A. \*, Gagieva F.A. \*\*, Gagieva Z.A. \*\*\*

\* Doctor of Technical Sciences, Professor, The North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladicavcaz, Russia (lidia\_metall@mail.ru).

\*\* Candidate of Technical Sciences. The North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladicavcaz, Russia (fatima.gagieva.80@mail.ru).

\*\*\* Candidate of Technical Sciences. «ММК «Norilsk nickel» Norilsk, Russia (gagievaza@nk.nornik.ru).

**Abstract.** Extraction of ions of Cr (III) from water solution of salt of  $Cr_2(SO_4)_3$  and mixtures of salts of  $Cr_2(SO_4)_3$  and  $K_2Cr_2O_7$  was investigated. It was found that solutions with a total chromium concentration of 500 mg/dm<sup>3</sup> possible selective extraction of Cr (III) at pH close to the pH of hydrate formation for no more than 30 min.

**Keywords:** sewage, sorghum, chrome, water solution, concentration, size of pH, sorbent.

#### REFERENCES

1. Proskuryakov V.A., Shmidt L.I. Ochistka stochnykh vod v khimicheskoy promyshlennosti. Khimiya. – L., 1977.
2. Milovanov A.V. Ochistka stochnykh vod predpriyatij tsvetnoy metallurgii. Metallurgiya. – M., 1971.
3. Lur'ye Yu.Yu. Spravochnik po analiticheskoy khimii. – M., 1989, s. 297.
4. Voropanov L.A. Teoriya i praktika sorbtsionnykh protsessov izvlecheniya tsvetnykh metallov iz vodnykh rastvorov. – Vladikavkaz: ООО НПКП «Мавр», 2014.
1. Proskuryakov V.A., Schmidt L.I. Wastewater treatment in chemical industry. Chemistry. – L., 1977.
2. Milovanov A.V. Wastewater treatment companies non-ferrous metallurgy. Metallurgy. – M., 1971.
3. Lurie Y. Handbook of analytical chemistry. – M. 1989.
4. Voropanov L.A. Theory and practice of sorption processes of extraction of non-ferrous metals from aqueous solutions. – Vladikavkaz: Publishing House «Mavr», 2014.

