



EKOLOGIYA

xabar nomasi | Since 1996

Экологический вестник
Узбекистана

Ecological herald of
Uzbekistan



COP 14
CONVENTION ON MIGRATORY SPECIES
SAMARKAND
UZBEKISTAN 12-17 FEBRUARY 2024

Samarqandda xalqaro konferensiyaning
14-yig'ilishi bo'lib o'tadi

11-bet



O'zbekistonning muhim tabiiy meros ob'yekti
UNESCO ro'yxatiga kiritildi

12-bet



**Educo
Fest**

«EduCO Fest» yoshlar festivali
o'tkazildi

21-bet

ОЧИСТКА ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ХРОМА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Мухаммадиева Дилрабо Акрмовна,
старший преподаватель Ташкентского фармацевтического института,
Эркабаев Фуркат Ильясович,
к.т.н., заведующий лабораторией Научно-исследовательского института окружающей среды
и природоохранных технологий,
Усманова Бахора Комилжон кизи,
стажер-исследователь Научно-исследовательского института окружающей среды
и природоохранных технологий.

Аннотация. Широко применяемыми способами очистки ионов металлов из сточных вод и отработанных растворов гальванических производств являются химические, электрохимические и сорбционные. Из них очистка от ионов Cr^{6+} осуществляется восстановлением их в кислой среде до ионов Cr^{3+} с помощью химических реагентов, в качестве которых наиболее часто используют такие реактивные восстановители, как тиосульфаты, пиросульфиты и бисульфиты натрия и калия. Адсорбционный метод удаления металлов, в частности ионов хрома из сточных вод и отработанных растворов является более приемлемым.

Целью настоящей работы является исследования процесса адсорбции ионов хрома(VI), различными сорбентами. Исследовать степень сорбции и частичного восстановления ионов хрома(VI) в зависимости от вида сорбента.

В качестве объекта исследования использованы модельный отработанный раствор гальванического цеха хромирования и различные по происхождению сорбенты. Установлено, что предлагаемые нами методы позволяют очистить хромсодержащую сточную воду до достижения требуемых санитарных норм и ПДК.

Ключевые слова: сорбент, активированный уголь, сульфуголь, уголь, шерсть, древесные опилки, стебли хлопчатника.

Аннотация. Гальваника корхоналари оқова сувлари ва чиқинди эритмаларини металл ионларидан тозалашда кимёвий, электрокимёвий ва сорбция усуллари кенг қўлланилади. Улардан бири Cr^{6+} ионларидан тозалашда кислотали муҳитда Cr^{3+} ионларигача кимёвий реагентлар ёрдамида қайтариш орқали амалга оширилади, бунда асосан тиосульфатлар, пиросульфитлар, натрий ва калийнинг бисульфитлари каби реактив қайтарувчи моддалар ёрдамида амалга оширилади. Металларни, хусусан, хром ионларини саноат оқова сувлари ва чиқинди эритмаларидан ажратиш олишда адсорбцион усул нисбатан мақбул ҳисобланади.

Ушбу ишнинг мақсади Cr^{6+} ионларининг турли сорбентларда адсорбцияланиш жараёнини тадқиқ қилишдир. Сорбентлар турига қараб, Cr^{6+} ионларининг ютилиш даражаси ва қисман қайтарилишини ўрганишдир.

Тадқиқот объекти сифатида гальваника усулида хром қопламалари олиш цехининг модель чиқинди эритмалари ва турли сорбентлар ишлатилган. Тавсия этилаётган усул хромли саноат оқова сувларини ўрнатилган санитария меъёрлари ва РЭМга қадар тозалаш мумкинлиги аниқланди.

Калит сўзлар: сорбент, активланган кўмир, сулфоқўмир, кўмир, жун, ёғоч қипиғи, ғўза поялари.

Annotation. Chemical, electrochemical and sorption methods are widely used in the treatment of metal ions from wastewater and waste solutions of electroplating enterprises. One of them is the reduction of Cr^{6+} ions to Cr^{3+} ions in an acidic medium using chemical reagents, mainly using reactive reducing agents such as thiosulfates, pyrosulfites, bisulfites of sodium and potassium.

The adsorption method is relatively optimal for extracting metals, especially chromium ions, from industrial wastewater and waste solutions.

The purpose of this work is to study the process of adsorption of Cr^{6+} ions on different sorbents. Depending on the type of sorbents, the degree of absorption and partial recovery of Cr^{6+} ions is studied.

Model waste solutions and various sorbents were used as the object of the research. The proposed method was found to be able to treat chromium-containing industrial wastewater to established sanitary standards and ESS.

Key words: sorbent, activated carbon, sulfocarbon, coal, wool, wood shavings, cotton stalks.

В промышленности хром и его соединения применяются в качестве легирующих добавок в металлургии, при нанесении гальванических покрытий в машиностроении, при изготовлении красок, выделке кож, производстве фунгицидов, катализаторов, а также в деревообрабатывающей, текстильной и других. Соединения хрома являются химически активными, поэтому его соединения токсичны. Более токсичными являются шестивалентные соединения хрома, менее - трехвалентные. При отравлении хромом появляется слабость, головная боль, потеря в весе, нарушаются функции печени, поджелудочной железы и желудка, может возникнуть бронхит, бронхиальная астма, а также дерматит, экзема [1-3].

Промышленные сточные воды, загрязненные ионами хрома образуются на металлургических и химических заводах, в частности гальванических участках. Содержание ионов хрома (VI) в стоках вышеуказанных производств колеблется от 0,01- 0,2 г/л (в промывных водах) до 50-180 г/л (отработанные электролиты) [4, 6]. Соединения хрома (VI) в загрязненной воде находятся в составе анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} (в кислой и щелочной средах соответственно), а ионов хрома (III) – в виде катиона Cr^{3+} , следовательно, способы и методы очистки сточных вод от упомянутых соединений отличаются друг от друга по способу и принципу. Поэтому хромсодержащие отработанные растворы и сточные воды утилизируются различными методами: реагентным, электрохимическим, сорбционным, биологическим и комбинированными.

В производстве очистка от ионов хрома (VI) осуществляется восстановлением последних в кислой среде до ионов Cr^{3+} с помощью химических реагентов, в качестве которых наиболее часто используют тиосульфаты, пиросульфиты и бисульфиты натрия и калия. Химическая обработка находит применение и как метод извлечения различных компонентов из сточных вод и растворов, в частности цветных металлов, как хром, никель и т.д. [7]. Для выделения ионов хрома (III) в виде малорастворимого гидроксида хрома, сточные воды в последующем подщелачивают различными реагентами (NaOH , KOH , Na_2CO_3 , известковое молоко и др.) [8].

Наиболее распространенным методом для удаления ионов хрома из сточных вод гальванических и иных производств является сорбционный. Авторы [9] предлагают применить сорбционные методы для очистки сточных вод от трудноудаляемых ионов хрома, применяя различные сорбенты последовательно. Данный метод может быть использован при очистке промышленных сточных вод и отработанных растворов, содержащих ионы хром(VI) в виде хромат- и дихромат-ионов.

Результаты исследования, проведенные авторами методом адсорбции ионов хрома (VI) восстановлением на активированном угле [10], получены положительные результаты. Для осуществления данного процесса необходимо постоянно контролировать и корректировать pH водного раствора. За сутки при контакте 2 грамма угля в 200 мл раствора хрома (исходная концентрация

CrO_3 100 мг/л) при pH=4 сорбционная объемная емкость (СОЕ) угля достигает 8,3 мг/г, что составляет 82,5% от начального количества оксида хрома (VI). Остаточная концентрация ионов хрома(VI) в растворе 10 мг/л, что составляет 200 ПДК. Предельно допустимые концентрации хрома в воде водоемов хозяйственно-бытового водопользования составляют 0,5 мг/л для хрома(III) и 0,05 мг/л для хрома(VI). Для водоемов рыбохозяйственного водопользования - 0,005 и 0,001 мг/дм³ соответственно.

Для очистки от ионов хрома(VI) авторы [11,12] из кислого водного раствора, пользовались адсорбентами растительного происхождения, включающий обработку раствора до оптимальной величины pH, контакт раствора и адсорбента. В качестве адсорбента или восстановителя использовали семена люцерны или клевера. Восстановленные ионы хрома(III) удаляли из раствора сорбцией на катионитах или осаждением гидроксида нейтрализацией раствора щелочными реагентами.

Все перечисленные сорбционные методы имеют относительно низкую эффективность и дороговизна в связи с высокой ценой применяемых сорбентов-восстановителей (активированный уголь, семена люцерны или клевера), а также, не указаны пути утилизации или обезвреживания отработанных сорбентов, которые в окружающей среде могут быть источниками соединений высокотоксичного хрома.

В вышеуказанных исследованиях использовали относительно дорогого пищевого материала в качестве сорбента. В результате очистки применяемые сорбенты не должным образом восстановили и удалили ионов хрома(VI). А отработанные семена фасоли становятся высокотоксичными и невостребованными отходами. Это создает дополнительные технические и экологические проблемы.

Целью настоящего исследования, является создание усовершенствованного способа очистки воды от соединений хрома с применением доступных, недорогих и экологически чистых сорбентов, обеспечивающих полное количественное удаление из загрязненных вод ионов хрома (VI) и хрома (III).

Это достигается тем, что в данной работе очистку воды в кислой среде от соединений хрома осуществлялась сорбентами, которые восстанавливают часть ионов хрома (VI) до ионов хрома (III) и сорбируют некоторой части катионов хрома. В качестве сорбентов повторно применяли активированный уголь (УАФ), сульфоуголь (СК), древесный уголь, шерсть, измельченный хлопчатник и древесные опилки (ДО), а регенерацию хрома в виде оксида хрома (III) осуществляли сжиганием отработанных сорбентов.

Предложенный метод позволяет упростить и усовершенствовать процесс очистки хромсодержащих сточных вод, а также расширить ассортимент сорбционных материалов, обеспечивающих полное количественное удаление из воды хрома (VI) и хрома (III). При этом не происходит образования отходов и шламов, а хром ре-

генерируют в виде оксида хрома (III).

Шесть образцов исходного раствора CrO_3 объемом по 200 мл, концентрацией 50 мг/л в расчете на хром при $\text{pH}=2$ выдерживали в течение суток в контакте с сорбентами массой по 5.0 г. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

По результатам исследований относительно лучшим сорбентом следует признать активированный уголь марки УАФ, который снижает общее количество хрома до 2,38 мг/л. Относительно худшим сорбентом оказался древесный уголь, где остаточная концентрация достигает всего 24,3 мг/л. Но эти результаты не удовлетворяют требования норм ПДК, поэтому все шесть образцы подвергли повторной очистке (табл. 2).

Как видно таблицы 2, сорбционным методом пов-

торно очищенная вода, на новой матрице активированного угля не удовлетворяет требованиям по хром(VI), которые в 5 раз больше ПДК. По результатам повторной очистки малоэффективными оказались измельченные стебли хлопчатника и древесные опилки.

Поэтому для соответствия требования ПДК полученный раствор подвергли доочистке (Таблица 3).

Как видно из таблицы 3, после трехкратной очистки сорбционным методом концентрация ионов общего хрома понизилась от 4,8 до 0,08 %, в зависимости от вида сорбента. При этом наилучшие показатели наблюдалось при применении активированного угля марки УАФ и сульфуголя, марки СК. Применяемые сорбенты можно легко регенерировать 6-12 раз в зависимости от вида слабом растворе соляной кислоты.

Таблица 1.

Результаты очистки модельного хромсодержащего раствора различными сорбентами

$\text{Cr}_{\text{общ}} = 50$ мг/л, $V_{\text{р-ра}} = 200$ мл, адсорбент-5 г, $\text{pH} = 2$, $\tau = 24$ часа

Сорбент	Исходная концентрация ионов хрома в растворе, мг/л				Конечная концентрация ионов хрома в растворе через сутки, мг/л			
	Cr^{6+}	Cr^{3+}	$\text{Cr}_{\text{общ}}$	в %	Cr^{6+}	Cr^{3+}	$\text{Cr}_{\text{общ}}$	в %
Актив-й уголь (УАФ)	50	0	50	100	2.38	0	2.38	4.77
Сульфуголь (СК)	50	0	50	100	21.2	0	21.2	32.5
Древесный уголь	50	0	50	100	24.3	0	24.3	46.1
Шерсть	50	0	50	100	18.1	0	18.1	32.3
Измельченный хлопчатник	50	0	50	100	12.3	5.5	17.8	32.6
ДОП	50	0	50	100	5.9	11.2	17.1	30.3

Таблица 2.

Результаты повторной очистки хромсодержащего раствора различными сорбентами

$V_{\text{р-ра}} = 200$ мл, адсорбент-5 г, $\tau = 24$ часа, $\text{pH}=3-5$

Сорбент	Исходная концентрация хрома в растворе, мг/л				Конечная концентрация ионов хрома в растворе через сутки, мг/л			
	2.38	0	2.38	в %	Cr^{6+}	Cr^{3+}	$\text{Cr}_{\text{общ}}$	в %
Актив-й уголь (УАФ)	21.2	0	21.2	4.77	0.13	0	0.13	0.26
Сульфуголь (СК)	24.3	0	24.3	32.5	6.5	0	6.5	12.0
Древесный уголь	18.1	0	18.1	46.1	9.7	0	9.7	11.4
Шерсть	12.3	5.5	17.8	32.3	6.4	0	6.4	9.8
Измельченный хлопчатник	5.9	11.2	17.1	32.6	11.8	5.4	17.2	21.4
ДОП	2.38	0	2.38	30.3	9.3	19.3	28.6	17.2

Таблица 3.

Результаты доочистки хромсодержащего раствора различными сорбентами

$V_{\text{р-ра}} = 200$ мл, адсорбент-5 г, $\tau = 24$ часа, $\text{pH}=4-5$

Сорбент	Исходная концентрация хрома в растворе, мг/л				Концентрация ионов хрома после доочистки через сутки, мг/л			
	Cr^{6+}	Cr^{3+}	$\text{Cr}_{\text{общ}}$	в %	Cr^{6+}	Cr^{3+}	$\text{Cr}_{\text{общ}}$	в %
Актив-й уголь (УАФ)	0.13	0	0.13	0.26	0.04	0	0.04	0.08
Сульфуголь (СК)	6.5	0	6.5	12.0	0.1	0	0.10	0.2
Древесный уголь	9.7	0	9.7	11.4	1.1	0	1.1	2.2
Шерсть	6.4	0	6.4	9.8	1.6	0	1.6	3.2
Измельченный хлопчатник	11.8	5.4	17.2	21.4	3.0	1.8	4.9	4.8
ДОП	9.3	19.3	28.6	17.2	1.2	1.5	5.4	2.7

Заключение. Таким образом, предлагаемыми нами методы позволяет очистить хромсодержащую сточную воду до достижения требуемых норм ПДК, применяя доступные, недорогие сорбенты и качественная очистка воды с повторным применением сорбентов-восстановителей после регенерации. Утилизацию отработанных сорбентов осуществляется сжиганием,

в результате можно получать тепловую энергию, а также позволяет регенерировать хром в виде его оксида хрома(III), далее которого можно использовать при приготовлении цветных глазурей для цветных керамических плит [12]. Результаты анализа золь сорбентов показали, что токсичные ионы хрома(VI) в них не обнаружены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Я.М.Грушко. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах.- Л.: Химия, 1979.-160 с.
2. Хром. Краткая химическая энциклопедия. Т.2.- М.: Сов. энциклопедия., 1965.-958 с.
3. Моисеева Г.А., Чернов ИЛХ Хром и его соединения // Формакология и токсикология.- 1983,Т.46.-Л.-22.-С.106-108.
4. Под ред. Дж.К.Кушни, Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение./ Перевод с англ.- М: Металлургия, 1987.-175 с.
5. 14. Эркабаев Ф.И., D. A. Khadjibaev, Selection of mineral raw material fields for glauconite sorption materials Между-народный научно-технический журнал «Химическая технология. Контроль и управление». 5-17-2021, С. 10-18. <https://doi.org/10.51346/tstu-02.21.1-77-0002>.
6. С.С.Тимофеев, О.В Лыкова. Сорбционные извлечение металлов из сточных вод гальванических производств. // Химия и технология воды,- 1990, Т.12.-Л1.5.-С.442-443.
7. Ишанходжаев С., Эркабаев Ф.И., Хасанов Б., Ишанходжаев С.С Разработка технологии получения оксида хрома из отработанных хромсодержащих растворов гальванических цехов // Узбекский химический журнал. -2001.-№3 -С.33-35.
8. Н.М.Собинякова, С.И.Балахина, Т.М.Анучина, А.Б.Пашков. Развитие гидрометаллургических процессов и расширение областей применения экстракции, сорбции и ионного обмена в цветной металлургии, т. 3. Изд. «Цветметинформация», М., 1968. -312 с.
9. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. - М.: Металлургия, 1980. -195 с.
10. Цао Чжун Хуа. Очистка сточных вод кожевенных заводов от соединений хрома.//Экология и промышленность России, март 1999. 14-15 с.
11. Способ адсорбции хрома(VI) на активированном угле. RU 2091318. Опубликовано 27.09.1997.
12. Tinted glaze containing chromium-bearing waste *Mukhamedzhanova M. T., Irkakhodzhaeva A. P., Ishankhodzhaev S. S., Érkabaev F. I.* Glass and Ceramics. 2001. Т. 58. № 5-6. С. 176-177..

СУВ ВА СУВ РЕСУРСЛАРИНИ МУҲОФАЗА ҚИЛИШ

УЎТ: 62(21474)

АЙДАР-АРНАСОЙ КЎЛЛАР ТИЗИМИ СУВ РЕСУРСЛАРИНИНГ БАЛАНСИНИ АНИҚЛАШ ВА БАҲОЛАШ

Худойбердиева Гулзода Хайруллаевна,
“Экология” кафедраси эркин тадқиқотчиси,
Тиркашева Муқаддас Бахрамовна,
“Экология ва атроф-муҳит муҳофазаси” кафедраси доценти,
Жиззах политехника институти.

Аннотация. Айдар-Арнасой кўллар тизими (ААКТ)да сув алмашилиши (сув баланси) сувларнинг кириши, Чордара сув омбори орқали ташланаётган Сирдарё сувининг кўнайиши, камайиши, ҚДС сувларининг куйилиши, қор-ёмғир ва ер ости сувлари ҳисобига, чиқиш сувлар сув майдонидан атмосферага парланиш, ер остига сингиш (инфильтрация) ва сувғоришга ишлатиш ҳисобига ўзгариб турган.

Ҳозирги кунда ААКТ регионда экология, гидрология, гидрогеология, ижтимоий ва иқтисодий вазиятга катта таъсир кўрсатиб келмоқда. ААКТда сув балансини ўрганиш ва баҳолаш ҳудудда балиқчиликни, экотуризмни ривожлантиришда, сув ресурсларининг мувозанатини ҳамда иқлим ўзгаришини баҳолашда муҳим аҳамиятга эгадир.