



УДК 767.61

## ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ УМЯГЧЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД МОДИФИЦИРОВАННЫМ БЕНТОНИТОМ

•••••

## PRE-SOFTENING OF WASTEWATER WITH MODIFIED BENTONITE

**Хаджибаев Диёр Асадуллаевич**

базовый докторант,  
Джиззахский политехнический институт  
erkabaevf@rambler.ru

**Рузматов Икром**

кандидат химических наук, доцент,  
Джиззахский политехнический институт  
erkabaevf@rambler.ru

**Мухаммадиева Дилрабо Акрамовна**

ассистент,  
Ташкентский фармацевтический институт  
erkabaevf@rambler.ru

**Эркабаев Фуркат Ильясович**

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник,  
Институт общей и неорганической химии АН РУз  
erkabaevf@rambler.ru

**Hadzhibaev Dear Asadullaevich**

Doctorant,  
Jizzakh Polytechnic Institute  
erkabaevf@rambler.ru

**Ruzmatov Ikrom**

Ph. D., Associate Professor,  
Jizzakh Polytechnic Institute  
erkabaevf@rambler.ru

**Mukhammadieva Dilrabo Akramovna**

Assistant,  
Tashkent Pharmaceutical Institute  
erkabaevf@rambler.ru

**Erkabaev Furkat Ilyasovich**

Doctor of Technical Sciences,  
Leading Researcher,  
Institute of General and Neorgnaic Chemistry  
of Academy of Sciences of Uzbekistan  
erkabaevf@rambler.ru

**Аннотация.** При электрохимической очистке сточных вод от ионов хрома(VI) выход хрома по току очень низкий (16–17 %), вместе с тем, данным методом можно очистить сточные воды от примесей до ПДК.

Целью настоящего исследования, является изучение влияние многоатомных спиртов на выход по току хрома при электролизе сточных вод с шестивалентными ионами хрома и определение оптимальных условий процесса восстановления.

Установлено, что при электролизе очищаемых сточных вод использование в качестве добавки в исследуемый электролит 1.5–2 % глицерина в определенных условиях повышает выход по току хрома от 18 до 24,5 %.

**Annotation.** The electrochemical method of treatment of waste water and liquids waste is compact, effective and is divided into cathodic reduction, electrodialysis and electrocoagulation. At the same time, it should be noted that during the electrochemical reduction of chromium(VI) ions, the current yield of chromium is very low (16–17 %), however, this method can be used to purify waste water from impurities to MPC (maximum permissible concentration). In the process of metal reduction, most of the energy is spent on such undesirable processes as ion polarization, deposition of some impurities in the solution, and the resistance of the electrolyte. In this paper, we conducted research to increase the reduction of hexavalent chromium ions in the presence of polyatomic alcohols such as xylitol, sorbitol, and glycerin. The positive results of them showed a triatomic alcohol – glycerine. The aim of this study is to study the effect of triatomic alcohol on the current yield of chromium in the electrolysis of wastewater with hexavalent chromium ions and determine the optimal conditions of the process.

It was found that during the electrolysis of treated wastewater, the use of 1.5–2 % glycerol as an additive to the tested electrolyte under certain conditions increases the current yield of chromium from 18 to 24.5 %.

**Ключевые слова:** электролиз, отработанный раствор, глицерин, ксилит, сорбит, плотность тока, выход по току.

**Keywords:** electrolysis, liquid waste, glycerin, xylitol, sorbitol, current density, current output.

**Введение.** Восстановление ионов относительно токсичного шестивалентного хрома производится различными методами. Они делятся в основном на две большие группы: химические и электрохимические. Относительно эффективными способами очистки от соединений хрома

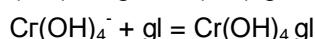
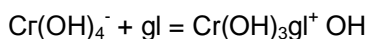


(VI) следует признать реагентные способы, в основе которых лежат окислительно-восстановительные процессы [1–2]. Но данные способы тоже имеют ряд существенных недостатков: характеризуются высокими нормами расхода реагентов, сопровождаются образованием больших количеств шламовых осадков и требуют существенных материальных затрат на мероприятия по защите технологического оборудования от коррозии так как осуществляются в сильно кислой среде. Методы электрохимической обработки хроматсодержащих сточных вод и растворов в свою очередь, делятся на катодное восстановление, электродиализ и электрокоагуляцию. При этом, надо отметить, что при электрохимическом восстановлении ионов хрома выход хрома по току очень низкий (16–17 %), поэтому очистку сточных вод рекомендуемым методом целесообразно осуществлять в труднодоступных районах, при образовании сточных вод до 50 м<sup>3</sup>/ч, куда трудно регулярно завозить химические реагенты [3–5]. В процессе восстановления основная часть электроэнергии расходуется на нежелательные процессы, как поляризация ионов, осаждение некоторых примесей в растворе и сопротивление электролита. Установлено, что скорость электрохимического растворения анодов возрастает при увеличении плотности тока и при изменении pH в сторону повышения кислотности. Абсолютные значения скорости растворения анода составляют от 1 до 10 мг/мин. дм<sup>2</sup> [6–8].

Проведены опыты авторами [9] по изучению влияния многоатомных спиртов на восстановление ионов хрома. Результаты проведенных исследований по определению влияния различных многоатомных спиртов, таких как глицерин, ксилит, сорбит на восстановление ионов хрома(VI) показали, что из вышеуказанных многоатомных спиртов глицерин является наилучшей добавкой для повышения степени очистки при электрохимическом восстановлении шестивалентных ионов хрома.

Работа некоторых авторов [10] посвящена изучению процессов комплексообразования ионов хрома(III) с многоатомными спиртами и серной кислотой потенциометрическим методом.

Авторами показано, что ионы хрома(III) в щелочной среде с глицерином образуют комплексное соединение в виде тетрагидроксильного комплекса [11–12].



В ходе исследований авторами физико-химическими методами исследования также, установлено образование комплексного соединения серной кислоты с глицерином при соотношении H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : gl = 1 : 1.

При электролизе, выяснение механизма восстановления ионов хрома(VI), повышение выхода хрома по току и утилизация отработанных электролитов при электролизе хрома являются важными моментами данного исследования.

В данном процессе восстановление ионов хрома напрямую зависит от кислотности раствора. Кислотность раствора играет основную роль при восстановлении шестивалентного хрома до металлического из стандартного электролита.

**Целью** настоящего исследования является повышение выхода по току хрома при электролизе отработанных растворов в присутствии многоатомных спиртов и определение оптимальных условий процесса.

**Методы и материалы.** В качестве объекта исследования использованы хроматсодержащие сточные воды гальванического цеха хромирования и многоатомные спирты. Для определения содержания ионов хрома в растворах применен фотоколориметрический метод исследования.

**Результаты и обсуждение.** Для повышения выхода по току хрома и установления оптимальных условий электрохимического восстановления шестивалентного хрома в стандартном электролите, нами проведен электролиз при условиях: объем электролита – 200 мл, концентрация ионов шестивалентного хрома – 0,1 г/л, катод – графит, время – 1,5 часа.

Концентрацию ионов хрома(VI) и хрома(III) до и после электролиза определяли на фотоколориметре КФК-3. Для определения оптимальных условий электрохимического восстановления шестивалентного хрома проведены опыты при различных катодных плотностях тока (табл.1).

**Таблица 1** – Влияние плотности тока на выход по току хрома V<sub>р-ра</sub> = 200 мл, C<sub>Cr</sub> = 0,1 г/л, катод – графит, τ = 1.5 часа

№ п/п	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Выход по току хрома, %
1	2	3
1	0	0
2	2	0,2
3	4	0,7
4	6	2,2
5	7	6,0
6	8	14,0



## Окончание таблицы 1

1	2	3
7	10	17.0
<b>8</b>	<b>12</b>	<b>18.0</b>
9	14	18.1
10	16	18.0
11	18	18.2
12	19	18.0
13	20	18.3
14	21	18.2
15	22	18.2

Из таблицы 1 видно, что в лабораторных условиях процесс восстановления при плотности тока  $11,5\text{--}12\text{ А/дм}^2$  протекает с наибольшим выходом. Дальнейшее увеличение плотности тока незначительно влияет на выход по току хрома и приводит к перегреванию электролита.

В нейтральной среде процесс восстановления не происходит, с увеличением концентрации серной кислоты до  $3\text{--}4\text{ г/л}$ , выход по току хрома увеличивается, дальнейшее увеличение концентрации кислоты не влияет на увеличение выхода по току хрома (табл. 2).

**Таблица 2** – Влияние концентрации серной кислоты на выход по току хрома  $V = 200\text{ мл}$ ;  $C_{Cr} = 0.1\text{ г/л}$ ;  $i = 12\text{ А/дм}^2$ ; катод – графит,  $\tau = 1.5\text{ часа}$

№ п/п	Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4$ , г	Выход по току хрома, %
1	0	0
2	0,5	1.0
3	1.0	4.0
4	1,5	7.0
5	2.0	8.0
6	2.5	10.1
7	3.0	14.5
8	4.0	15.5
9	5.0	16.0
10	6.0	16.0
11	7.0	16.9
<b>12</b>	<b>8.0</b>	<b>18.0</b>
13	10.0	18.2
14	12.0	18.1
15	14.0	18.1

При избыточном содержании серной кислоты в процессе восстановления происходит чернение раствора, очевидно из-за обугливания присутствующего органического восстановителя.

**Таблица 3** – Изменение выхода по току хрома от времени  $V_{p-ра} = 200\text{ мл}$ ,  $C_{Cr} = 0.1\text{ г/л}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{ г}$ ,  $i = 12\text{ А/дм}^2$ ; катод – графит

№ п/п	Время, мин	Выход по току хрома, %
1	0	0
2	5	2.9
3	10	5.2
4	15	6.1
5	20	8.0
6	25	10.1
7	30	14.3
8	35	15.4
9	40	16.0
10	45	16.5
11	50	16.9
12	55	18.0
<b>13</b>	<b>60</b>	<b>18.2</b>
14	65	18.1
15	70	18.1



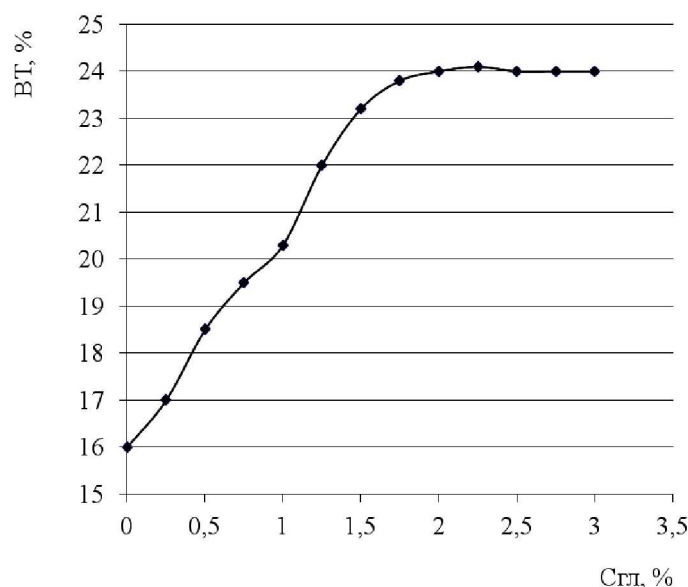
Исследования по электролизу хроматсодержащих растворов показывают, что в течение 1 часа протекает процесс уменьшения концентрации ионов шестивалентного хрома от 50 г/л до 31–32 г/л и соответственно – увеличение содержания ионов трехвалентного хрома до 8–9 г/л (табл. 3). В дальнейшем протекает процесс одновременного восстановления металлического хрома из ионов хрома (VI) и хрома (III).

Известно, что многоатомные спирты со многими металлами образуют комплексные соединения [13], в том числе, с трехвалентным хромом, восстановленным во время электролиза из раствора с ионами хрома(VI), который способствует увеличению выхода по току. Изучением влияния различных концентраций глицерина на процесс восстановления ионов хрома(VI) выявлена оптимальная концентрация глицерина на относительное повышение выхода хрома по току (рис.).

Результаты электролиза на таб.4 показывает, что добавлении глицерина в электролит до 1.5–2 %, увеличивается количество восстановленного металлического хрома и соответственно выход по току повышается до 23.1 %.

Опыты по титрованию раствора, содержащего оксид хрома(VI) в присутствии глицерина также показывает образование тетрагидроксид глицератного комплекса хрома.

При титровании раствора хрома осадок не образуется, а цвет раствора меняется от коричневого до желтого цвета, что указывает на образование анионных аквакомплексов.



**Рисунок** – Влияние количества глицерина на выход по току хрома.  
 $V_{p-pa} = 200$  мл,  $C_{Cr} = 0.1$  г/л,  $H_2SO_4 = 10$  г,  $i = 12$  А/дм<sup>2</sup>; катод – графит

Полученные результаты проведенных исследований дали возможность повысить выход по току хрома от 16 до 23.1 % и определить оптимальные условия проведения процесса. Определено, что при плотности тока 11–12 А/дм<sup>2</sup> процесс протекает оптимально, а серная кислота при концентрации около 4–5 г/л способствует максимальному восстановлению шестивалентного хрома. Установлено, что в течение часа происходит восстановление основного количества ионов хрома.

**Закключение.** Результаты проведенных исследований показывают, что при электрохимическом восстановлении хрома в присутствии глицерина, до некоторой степени, увеличивается выход по току хрома (до 24 %). Применение электрохимических методов очистки сточных вод от ионов шестивалентного хрома, не смотря на расход металла и электроэнергии, позволяет очистить загрязненные растворы до ПДК. Оборудование данного метода является компактным, эффективным, удобным в использовании и обслуживании.

#### Литература:

1. Авт.св. № 882951, СССР МКИ C02F1/70. Способ очистки сточных вод от соединений хрома. В.С. Галахов, Э.П. Агасян, В.А. Комаров, В.А. Ушков и Б.Б. Блинов.
2. Обезвреживание хромсодержащих сточных вод / Е.В. Шемякина [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – Л., 1995. – № 10. – С. 4–7.
3. Временные рекомендации по электрохимической очистке промышленных сточных вод от шестивалентного хрома с использованием стальных электродов. – М. : Химия, 1977. – 35 с.
4. Журков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод : Справочное пособие. – М. : Стройиздат, 1977. – 204 с.



5. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. – Л. : Стройиздат, Ленинградское отд., 1987. – С. 145.
6. Баранов Е.Л., Смирнов Д.Н., Кнохинов Б.И. Комплексные технологические схемы очистки сточных вод с возвратом воды в производство. Вып 15. – М. : ЦНИИ электроника, 1978. – 38 с.
7. Грановский М.Г., Лавров И.С., Смирнов О.В. Электрообработка жидкостей. –Л. : Химия, 1976. – 216 с.
8. Влияние многоатомных спиртов на восстановление хрома (VI) / С. Ишанходжаев [и др.] // Научно-техническая конференция с международным участием «Истиклол», Проблема и перспективы химии и химической технологии. – Наваи., 29–31 дек. 1988 г. – Наваи, 1988. – С. 71–72.
9. Исследования процесса восстановления ионов шестивалентного хрома / Ф.И. Эркабаев [и др.]; ТошКТИ Фан хафталиги. – Тошкент, 3–5 апрель 2001. – 87 с.
10. Васильева В.Н., Васильев В.П. Комплексообразования хрома(III) с многоатомными спиртами // Химия и химическая технология. – 1970. – № 13. – С. 21.
11. Животовский Э.А. Электрохимическая обработка металлопродукции. Справочник. – М. : Metallurgy, 1986. – 385 с.
12. Ишанходжаев С. Химия и технология получения сурьмы, свинца и их соединения в присутствии многоатомных спиртов : Дисс. ... д-ра. тех. наук. – Т., 1997. – 343 с.

### References:

1. Auth. St. № 882951, USSR MKI C02F1/70. A method for treating waste water from chromium compounds. B.C. Galakhov, E.P. Agasyan, V.A. Komarov, V.A. Ushkov and B.B. Blinov.
2. Neutralization of chromium-containing wastewater / E.V. Shemyakin [et al.] // Water supply and sanitary equipment. – L., 1995. – № 10. – P. 4–7.
3. Temporary recommendations for electrochemical treatment of industrial waste water from hexavalent chromium using steel electrodes. – M. : Chemistry, 1977. – 35 p.
4. Zhurkov A.I., Mongite I.L., Rodzilier I.D. Rozelle cleaning Methods industrial waste water : Reference book. – M. : Stroizdat, 1977. – 204 p.
5. Yakovlev S.V., Krasnoborodko I.G., Rogov V.M. Technology of electrochemical water treatment. – L. : Stroyizdat, Leningrad Department, 1987. – P. 145.
6. Baranov E.L., Smirnov D.N., Knokhinov B.I. Complex technological schemes of wastewater treatment with water return to production. Issue 15. – M. : Central research Institute of electronics, 1978. – 38 p.
7. Granovsky M.G., Lavrov I.S., Smirnov O.V. Electric treatment of liquids. – L. : Chemistry, 1976. – 216 p.
8. Influence of polyatomic alcohols on chromium (VI) recovery / S. Ishankhodzhaev [et al.] // Scientific and technical conference with international participation «Istiklol», Problem and prospects of chemistry and chemical technology, – Navai., 29–31 Dec. 1988. – Navai, 1988. – P. 71–72.
9. Studies of the recovery process of hexavalent chromium ions / F.I. Erkabaev [et al.]; Toschi Fan haftaligi. – Toshkent, 3–5 April 2001. – P. 87.
10. Vasilieva V.N., Vasiliev V.P. Complexation of chromium (III) with multi-atomic alcohols // Chemistry and chemical technology. – 1970. – № 13. – P. 21.
11. Zhivotovsky E.A. Electrochemical processing of metal products. Handbook. – M. : Metallurgy, 1986. – 385 p.
12. Ishankhodjaev S. Chemistry and technology of obtaining antimony, lead and their compounds in the presence of polyhydric alcohols : Diss. Dr. technical Sciences. – T., 1997. – 343 p.