

PROMISING MULTIFUNCTIONAL ANIONITES FOR THE EXTRACTION OF CHROMIUM (VI) IONS

T.V. Kovrigina^{1*}, K.Kh. Khakimbatova¹, T.K. Chalov¹, B.Y. Begenova²

¹A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Kazakhstan, Almaty

²M. Kozybayev North Kazakhstan University NPLC, Kazakhstan, Petropavlovsk

*E-mail: kovriginatat@mail.ru

Abstract. *Introduction.* 30% of the chromium ore reserves in the world are concentrated in Kazakhstan, during the processing of which large volumes of wastewater containing toxic chromium salts, are formed. Chromium is one of the priority components both in terms of emission and toxicity (for Cr(VI), the maximum permissible concentration is 0.05 mg/l). The compounds of chromium (III) and especially chromium (VI) have a general toxic, allergenic, carcinogenic, mutagenic effect on the human body, and are among the most dangerous pollutants for the environment. *The aim* of this work is to develop a technological scheme for the extraction of Cr (VI) ions by multifunctional ion exchangers. *Methods.* Anionite, based on diglycidyl ether of dioxyphenylpropane, allylglycidyl ether and polyethylenimine – Ionite No. 1 has been synthesized by polycondensation, and epoxyamine has been synthesized from benzylamine and epichlorohydrin, by the condensation of which Ionite No.2 has been obtained with polyethylenimine. The sorption of chromium ions on newly synthesized anionites has been studied, using model solutions with the concentrations of 25, 50, 75 and 100 mg/l Cr (VI). *Results and discussion.* It has been established that Ionite No.1 exhibits greater affinity for Cr (VI) ions. So, its maximum sorption capacity is 13.5, and that of Ionite No.2 is 11.7 mg/g. *Conclusion.* We have proposed a basic technological scheme of a desalination plant, consisting of modular units: reagent-mechanical, sorption, membrane, ion exchange and bacterial purification. It has been established that reagent-mechanical purification is the initial stage of water treatment, designed to isolate insoluble coarse- and fine-dispersed impurities.

Keywords: anionite, chromium (VI) ions, water purification, ion exchange method, sorption, schematic flow diagram, modular unit, water hardness

Kovrigina Tatyana Vasilyevna Ph.D., Associate Professor, Chief Researcher,
E-mail: kovriginatat@mail.ru

Khakimbatova Kamila Khakimbatovna Ph.D., Associate Professor, Chief Researcher,
E-mail: ics_kamila@mail.ru

Chalov Tulegen Kamenovich Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head laboratory of ion-exchange resins and membranes, E-mail: chalov.45@mail.ru

Begenova Bakhyt Estekenovna Doctor of Chemical Sciences, Assoc. Professor, Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology,
E-mail: bbegenova@mail.ru

Citation: Kovrigina T.V., Khakimbatova K.Kh., Chalov T.K., Begenova B.E. Promising multifunctional anionites for the extraction of chromium (VI) ions. *Chem. J. Kaz.*, 2023, 2(82), 118-129. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2023-2.2710-1185.19>

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АНИОНИТЫ ДЛЯ ИЗВЕЛЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА (VI)

Т.В. Ковригина^{1*}, *К.Х. Хакимболатова*¹, *Т.К. Чалов*¹, *Б.Е. Бегенова*²

¹АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Казахстан, Алматы

²НАО "Северо-Казахстанский университет имени М. Козыбаева" Казахстан, Петропавловск

*E-mail: kovriginat@mail.ru

Резюме. *Введение.* В Казахстане сосредоточено 30% мировых запасов хромовой руды, при переработке которой образуются большие объемы сточных вод, содержащих ядовитые соли хрома. Хром – один из приоритетных компонентов как по эмиссии, так и по токсичности (для Cr (VI) предельно допустимая концентрация составляет 0.05 мг/л). Поэтому проблема очистки сточных вод от соединений хрома является особо актуальной. *Целью* данной работы является разработка технологической схемы извлечения ионов Cr (VI) полифункциональными ионообменниками. *Методом* поликонденсации был синтезирован анионит на основе диглицидилового эфира диоксидифенилпропана, аллилглицидилового эфира и полиэтиленimina – Ионит № 1, а также из бензиламина и эпихлоргидрина синтезирован эпоксиамин, конденсацией которого с полиэтиленимином был получен Ионит № 2. В работе изучена сорбция ионов хрома на новых синтезированных анионитах с использованием модельных растворов с концентрацией 25, 50, 75 и 100 мг/л Cr (VI). *Результаты и обсуждение.* Установлено, что Ионит № 1 проявляет большее сродство к ионам Cr (VI). Так его максимальная сорбционная емкость составляет 13.5, а Ионита № 2 – 11.7 мг/г. *Заключение.* Нами предложена принципиальная технологическая схема опреснительной установки, состоящая из модульных блоков: реагентно-механической, сорбционной, мембранной, ионообменной и бактериальной очистки. **Установлено, что реагентно-механическая очистка является первоначальной стадией** водоподготовки, предназначенной для выделения нерастворимых грубо- и тонкодисперсных примесей.

Ключевые слова: анионит, ионы хрома (VI), очистка воды, ионообменный метод, сорбция, принципиальная технологическая схема, модульный блок, жесткость воды

<i>Ковригина Татьяна Васильевна</i>	<i>Кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Хакимболатова Камила Хакимболатовна</i>	<i>Кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Чалов Тулеген Каменович</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>БегеноваБахытЕстеменовна</i>	<i>Доктор химических наук, доцент, профессор</i>

1. Введение

Сточные воды гальванического производства, содержащие ионы тяжелых металлов, наносят огромный экологический ущерб. Многолетние наблюдения за динамикой качества поверхностных вод выявили тенденцию кресту их загрязнения. Высокие концентрации ионов хрома (VI) содержат производственные сточные воды, в которых предельно допустимые нормы (ПДК) превышают почти в 200 раз [1]. Подобные проблемы существуют и на других предприятиях, использующих в своей технологической схеме процессы хромирования. Для решения таких задач применяют различные методы (например, химические, физико-химические, электрохимические, биологические). Важное место среди вышеуказанных способов занимают сорбционные методы, который имеет высокую степень извлечения ионов

металлов. Разработка высокоэффективного и экономичного процесса очистки стоков от ионов хрома (VI) до норм ПДК является актуальной задачей сегодняшнего дня [2].

Проблема очистки стоков от ионов хрома (VI), вызывает трудности у большинства предприятий, использующих их в своем производстве. Загрязнение водоемов соединениями хрома связано с их выбросом со сточными водами различных производств, занимающихся переработкой хромитовых руд [3,4]. Большинство машиностроительных предприятий в своем составе имеют гальванические цеха или технологические участки нанесения гальванопокрытий [5, 6]. Гальванические производства являются одними из крупных потребителей цветных металлов и воды и отличаются высокими объемами жидких отходов. К наибольшему загрязнению природных вод соединениями хрома приводит недостаточно тщательная очистка промывных вод цехов.

Сорбционный метод очистки сточных вод – один из наиболее эффективных и технологически простых способов удаления хрома. В качестве таких сорбентов применяются, например, синтетические сорбенты, отходы производства, активированные угли и т.д. Процесс извлечения хрома (VI) проводят при интенсивном перемешивании сорбента с раствором, а затем фильтрованием раствора через слой сорбента. Преимуществами данного метода являются: возможность совместного удаления различных по природе загрязнителей, очистка до норм ПДК, возможность рекуперации сорбированных веществ и возврата очищенной воды с заданным значением pH [7].

В настоящее время существуют множество методов извлечения ионов металлов различной природы из сточных вод гальванического производства. Существующие методы очистки можно классифицировать следующим образом: сорбционные, реагентные, механические, коагуляционно-флотационные, электрохимические, мембранные, биологические и т.д. При этом важной задачей является разработка технологической схемы очистки сточной воды с учетом конкретного ее состава и требований к ее качеству.

Установки для очистки воды от ионов хрома принято называть модульными. Под модулем зачастую понимают нечто универсальное, компактное и передвижное. Соответственно модульная установка очистки воды представляет собой единство модулей, каждый из которых ориентирован на решение определенной задачи и, в зависимости от вида поставленных задач, соответственно подбирается комплекс различных модулей [8].

Наиболее часто используемые методы очистки воды от ионов хрома подразделяются на реагентные (химические), биологические, электрохимические, флотационные, сорбционные. Традиционный способ очистки от хрома (VI), основанный на осаждении малорастворимого гидроксида хрома, не всегда обеспечивает требуемую степень очистки [9].

Ранее нами были синтезированы аниониты на основе эпокисоединений для сорбции ионов Cr (VI) [10]. Целью настоящей работы является синтез новых полифункциональных ионообменников для сорбции ионов Cr (VI).

2. Экспериментальная часть

С целью изучения сорбции Cr (VI) на основе диглицидилового эфира диоксифенилпропана (ЭД-20) (1), аллилглицидилового эфира (АГЭ) (2) и полиэтиленimina (ПЭИ) (3) синтезирован анионит со следующей структурной формулой (Ионит № 1) (рисунок 1).

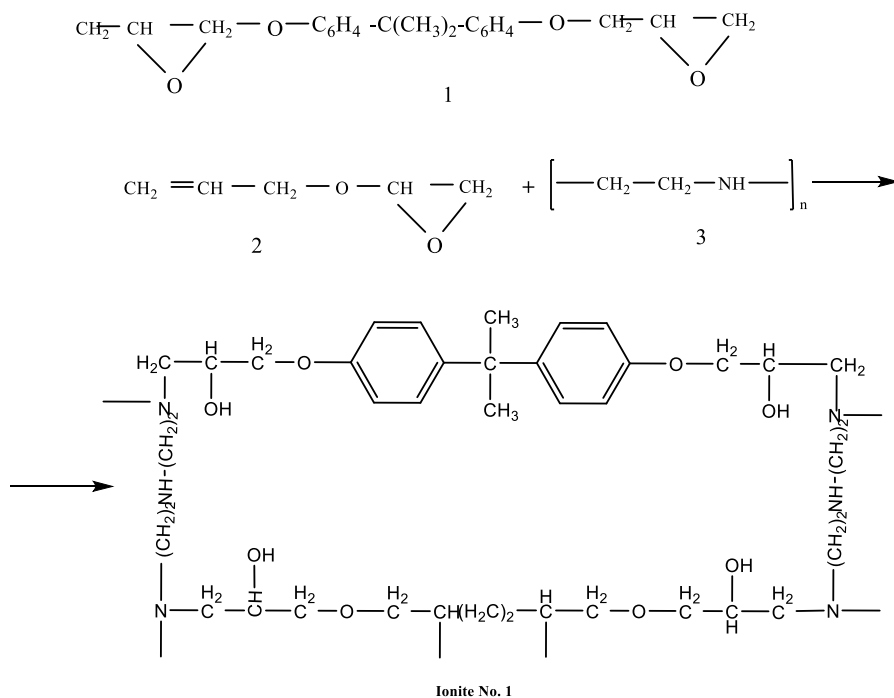


Рисунок 1 – Схема получения Ионита 1.

Ионит № 1 получали следующим образом: сначала проводили конденсацию ЭД-20 и АГЭ с ПЭИ в растворе ДМФА при массовом соотношении ЭД-20 : АГЭ : ПЭИ, равных 1 : 0.5 : 0.4, соответственно, температуре 80°C и продолжительности 4 ч. Полученный гель отверждали при 100°C в течение 24 ч, затем несколько раз переводили из Cl-формы в OH-форму, обрабатывая 5%-ными растворами соляной кислоты и гидроксида натрия. Иониты в OH-форме отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата по фенолфталеину. Затем смолу измельчали и получали ионит № 1 с размерами частиц 0.5-1.0 мм. В результате был синтезирован ионообменник пространственного строения

состатической обменной емкостью по 0.1 н раствору HCl 3.75 мг-экв/г, который может быть использован в гидрометаллургии и для решения экологических проблем.

ИК-спектр **Ионит № 2**, в таблетках KBr (ν, δ см⁻¹): эпоксидное кольцо (760, 848), 2800-3400 ($\delta_{R=N, R-NH}$), валентные и деформационные колебания N–H-связи (ν : 3200-3500, δ : 1600-1700), 1020-1220 (ν_{C-N}), 1460-1470 (δ_{C-H}), винильные группы (910).

Элементный анализ. Найдено, %: C 63.98; H 8.45; N 10.92; O 16.65. C₁₃H₁₇O₂. Вычислено, %: C 63.24; H 8.93; N 10.82; O 17.01.

Из бензиламина (БА) (**1**) и эпихлоргидрина (**2**) в присутствии NaOH (t50°C) в течение 6 ч синтезирован эпоксиамин (**3**) (рисунок 2).

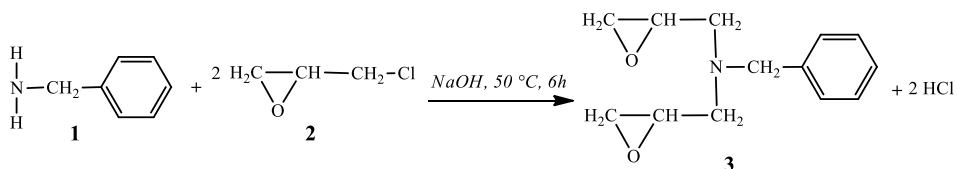


Рисунок 2 – Схема получения эпоксиамина 3

Конденсацией эпоксиамина (**3**) с полиэтиленимином (ПЭИ) (**4**) в растворе диметилформаида (ДМФА) при разных массовых соотношениях, температуре 60–65°C и продолжительности 5–6 получили полифункциональный анионит – **Ионит №2** (БА–ЭХГ–ПЭИ) (рисунок 3). Затем реакционную массу отверждали при температуре 100°C в течение 16–24 ч.

ИК-спектр **Ионит № 2**, в таблетках KBr (ν, δ см⁻¹): 1599–1600 (δ_{N-H}), 1020–1220 (ν_{C-N}), 3500 (ν_{O-H}), 1502–1504 ($\nu_{C=O}$).

Элементный состав. Найдено, %: C 70.72; H 17.61; N 7.81; O 3.86. C₃₄H₅₆N₈O₄. Вычислено, %: C 70.92; H 17.48; N 8.09; O 3.51.

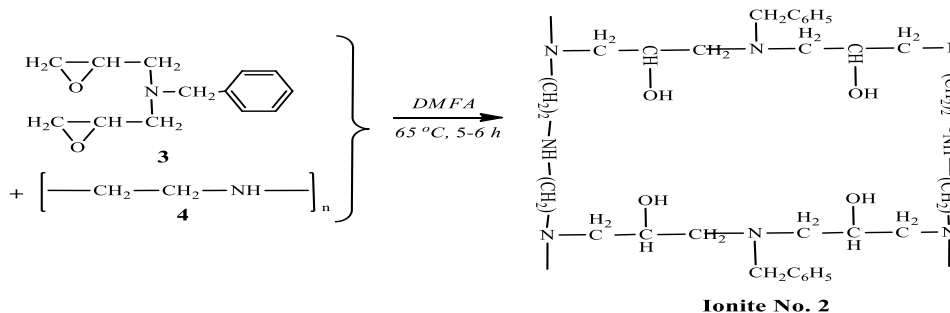


Рисунок 3 – Схема получения Ионита 2

С целью определения перспективных областей практического применения ионитов, а также отработки технологической схемы очистки воды сорбция ионов Cr (VI) проводилась на модельных растворах. В работе были использованы модельные растворы бихромата калия (0.25; 0.50; 0.75; 1.0 мг/л Cr (VI)).

3. Результаты и обсуждение

Известно [7], что сорбционный метод является наиболее эффективным для сорбции ионов различных металлов. Нами были синтезированы полифункциональные иониты, получение которых описано выше. В таблицах 1, 2 приведены основные физико-химические и сорбционные свойства анионитов. Как видно из таблицы 2 Ионит № 1 проявляет большее сродство к ионам Cr (VI). Так, его максимальная сорбционная емкость (СЕ) составляет 13.5, а Ионита № 2 – 11.7 мг/г.

Одним из определяющих факторов, влияющих на сорбцию ионов металлов, для ряда сорбентов является кислотно-основная характеристика растворов [4]. Известно, что в зависимости от величины pH шестивалентный хром находится в виде различных ионов. Так, при $\text{pH} < 7$ растворы солей хрома (VI) содержат ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- и CrO_4^{2-} , при $\text{pH} > 7$ – HCrO_4^- и CrO_4^{2-} . В 0.5 – 2.0н растворах H_2SO_4 образуются анионы $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$. При использовании древесных опилок для очистки вод от ионов хрома (VI) установлено [11], что при $\text{pH} < 2$ развиваются окислительно-восстановительные процессы с переходом Cr (VI) в Cr (III). В интервале $3 \leq \text{pH} < 7$ протекает процесс сорбции ионов Cr (VI), а при $\text{pH} \geq 7$ они практически не сорбируются.

Таблица 1 – Основные физико-химические свойства синтезированных ионитов

Аниониты	СОЕ _{НСl} , мг- экв/г	V _{уд} , мл/ г	Химическая устойчивость в растворах, %			Термическая устойчивость в воде, %
			5 н H ₂ SO ₄	5 н NaOH	10% H ₂ O ₂	
Ионит № 1	3.75	3.2	98.2	98.9	75.0	96.1
Ионит № 2	8.95	5.7	97.9	98.7	72.0	94.1

где СОЕ_{НСl} – статическая обменная емкость анионита по 0.1 н раствору HCl, V_{уд} – удельный объем анионита

Таблица 2 – Сорбционные свойства синтезированных ионитов

Исходная концентрация Cr (VI) в модельном растворе, мг/л	Концентрация Cr (VI) после сорбции ионитами, мг/л		CE _{Cr} , мг/г	
	Ионит № 1	Ионит № 2	Ионит № 1	Ионит № 2
8.51	0.12	0.105	3.4	3.4
19.94	0.2	0.71	7.9	7.7
25.01	0.64	2.37	9.7	9.1
34.82	1.58	5.52	13.5	11.7

Предположительно поглощение бихромат-ионов синтезированными анионитами в ОН-форме происходит аналогично промышленному аниониту ЭДЭ-10П в зависимости от pH [12]. CE промышленного гелевого анионита марки АМП при сорбции ионов Cr (VI) из раствора, содержащего 2.56 г/дм³ хрома (pH 0–2) и соотношении анионит : раствор 1 : 100 равняется 240 мг/г.

В ходе дальнейших исследований нами разработана принципиальная технологическая схема опреснительной установки, которая состоит из модульных блоков: реагентно-механической, сорбционной, мембранной, ионообменной и бактериальной очистки (рисунок 4).

Принципиальные технологические схемы получения технической воды для производственных нужд представлены на рисунках 5-7.

Реагентно-механическая очистка является первоначальной стадией водоподготовки, предназначенной для выделения нерастворимых грубо- и тонкодисперсных примесей методами процеживания через решётки, сита, сетки, отстаивания, фильтрования через песок и центрифугирования в гидроциклонах и центрифугах, где под действием центробежных сил механические примеси отбрасываются к стенкам и оседают на дно. Добавление коагулянта и высокомолекулярного флокулянта в воду интенсифицирует процессы отстаивания и фильтрации в результате укрупнения и выделения частиц из коллоидного раствора в виде хлопьевидного осадка. В качестве коагулянтов используют сульфаты аммония, железа или алюминия; флокулянтами, в основном, являются полиакриламид, полиэтиленимин, а также жирные кислоты, мыла и др.

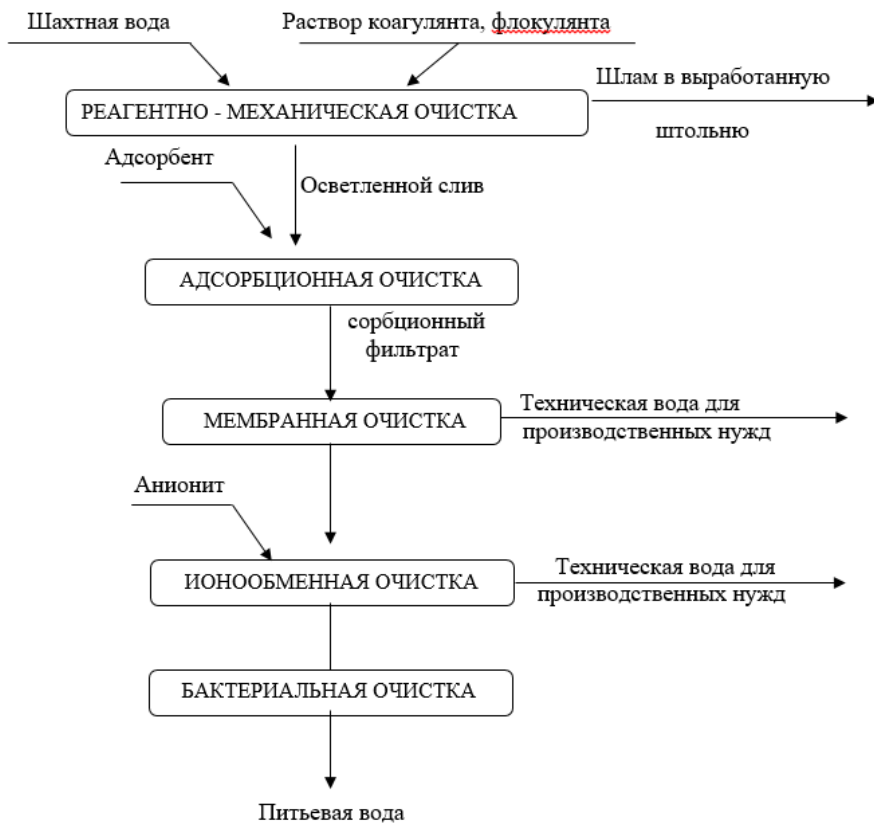


Рисунок 4– Принципиальная технологическая схема деминерализации и обезвреживания.



Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема получения технической воды с использованием метода адсорбционной очистки природными сорбентами.

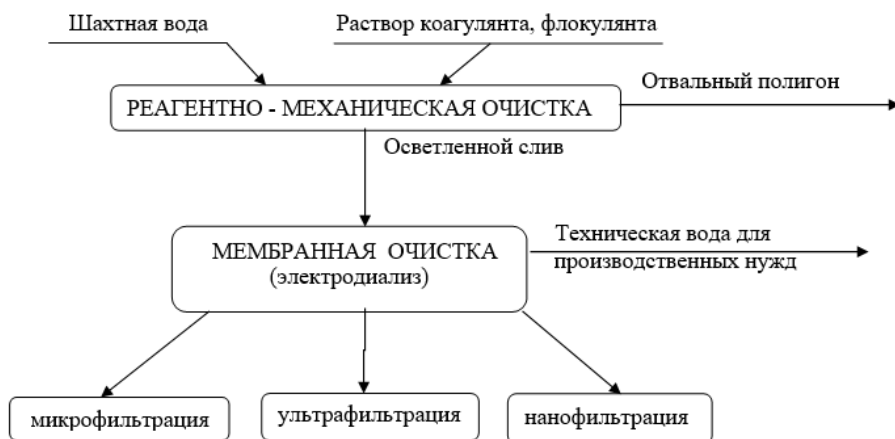


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема получения технической воды с использованием мембранных методов очистки.



Рисунок 7 – Принципиальная технологическая схема получения технической воды с использованием методов ионного обмена.

Адсорбционная очистка предусмотрена для более полного удаления тонко взвешенных частиц, выделения труднорастворимых неорганических солей фильтрующей поверхностью адсорбентов и стабилизации воды*.

4. Заключение

Таким образом, нами синтезированы высокоэффективные полифункциональные аниониты для сорбции ионов Cr (VI). На модельных растворах изучены их сорбционные свойства.

*Стабилизация воды – процесс водоподготовки, направленный на предотвращение коррозии и отложений карбоната кальция в трубопроводах, оборудовании и аппаратах и производится с целью улучшения качества воды, хотя и не является очисткой.

Установлено, что Ионит № 1 проявляет большее сродство к ионам Cr (VI). Так, его максимальная сорбционная емкость составляет 13.5, а Ионита № 2 – 11.7 мг/г. Разработана принципиальная технологическая схема очистки воды от ионов Cr (VI), состоящая из модульных блоков реагентно-механической, сорбционной, мембранной, ионообменной и бактериальной очистки.

Финансирование: Работа выполнена в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова по программе BR10965255 целевого финансирования научных исследований на 2021–2023 годы, осуществляемого Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

КЕРЕКТІ КӨП ФУНКЦИЯЛЫҚ АНОНИТТЕР ХРОМ (VI) ИОНДАРЫН ЭКСТРАКЦИЯЛАУ ҮШІН

Т.В. Ковригина^{1}, К.Х. Хакимболатова¹, Т.К. Чалов¹, Б.Е. Бегенова²*

¹*«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Қазақстан, Алматы*

²*"М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті" КЕАҚ, Петропавл, Қазақстан*

*E-mail: kovriginat@mail.ru

Түйіндеме. *Kіріспе.* Қазақстанда хром кенінің әлемдік қорының 30% шоғырланған, оны өңдеу кезінде құрамында хромның улы тұздары бар сарқынды сулардың үлкен көлемі түзіледі. Гальваникалық өндіріс сонымен қатар қоршаған ортаны ауыр металдармен ластау көзі болып табылады. Олардың ішінде хром эмиссия және уыттылық бойынша басым компоненттердің бірі болып табылады (Cr (VI) үшін шекті рұқсат етілген концентрация 0.05 мг/л құрайды). Хром қосылыстары адам ағзасына жалпы уытты, аллергиянді, канцерогенді, мутагенді әсер етеді. Сондықтан ағынды суларды хром қосылыстарынан тазарту мәселесі ерекше өзекті болып табылады. Бұл жұмыстың мақсаты көп функционалды ион алмастырғыштармен Cr (VI) иондарын алудың технологиялық схемасын жасау болып табылады. *Әдістері.* Поликонденсация әдісімен диоксифенилпропанның диглицидил эфирі, аллилглицид эфирі және № 1 полиэтиленмин – ионит негізінде анионит синтезделді, сондай-ақ бензиламин мен эпихлоргидриннен эпоксиамин синтезделді, оның конденсациясы полиэтиленминмен № 2 Ионит алынды. Жұмыста 25, 50, 75 және 100 мг/л Cr (VI) концентрациясы бар модельдік ерітінділерді қолдана отырып, жаңа синтезделген аниониттердегі хром иондарының сорбциясы зерттелді. *Нәтижелер және талқылау.* Ион алмасу әдісімен суды тазарту барлық теріс зарядталған қаттылық тұздарын анион алмасу шайырымен тез сіңіру арқылы жүретіні анықталды. № 1 Ионит Cr (VI) иондарына көбірек жақындық көрсететіні анықталды. Сондықтан оның максималды сорбциялық сыйымдылығы 13.5, ал № 2 Ионит - 11.7 мг/г. *Қорытынды.* Біз модульдік блоктардан тұратын тұзсыздандыру қондырғысының негізгі технологиялық схемасын ұсындық: реагент-механикалық, сорбциялық, мембраналық, ион алмасу және бактериялық тазарту. Реагентті механикалық тазарту ерімейтін өрескел және жұқа дисперсті қоспаларды окшаулауға арналған суды дайындаудың бастапқы кезеңі болып табылады. Адсорбциялық тазарту адсорбенттердің сүзгі беті арқылы ерімейтін бейорганикалық тұздарды бөліп, жұқа тоқтатылған бөлшектерді толығымен жою үшін қолданылады.

Түйін сөздер: анионит, хром иондары (VI), суды тазарту, ион алмасу әдісі, сорбция, принципті технологиялық схема, модульдік блок, судың кермектігі

Ковригина Татьяна Васильевна	Химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор
Хакимболатова Камила Хакимболатовна	Химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор
Чалов Тулеген Каменович	Химия ғылымдарының докторы, профессор
Бегенова Бахыт Естекеновна	Химия ғылымдарының докторы, профессор

Список литературы:

1. Климова О.В. *Процессы и аппаратурное оформление очистки сточных вод от ионов хрома (VI) углеродными адсорбентами* [Уфимский гос. нефтяной техн. ун-т. Дисс. канд. техн. наук] Уфа, 2016. 148с. https://www.studmed.ru/klimova-o-v-processy-i-apparaturnoe-oformlenie-ochistki-stochnyh-vod-ot-ionov-hroma-vi-uglerodnymi-adsorbentami_04b28fe8b27.html
2. Куликова А.А., Сергеева Ю.А., Овчинникова Т.И., Хабарова Е.И. Формирование шахтных вод и анализ способов их очистки // ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2020, № 7, 135-145. DOI: <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-7-0-135-145>
3. Дину М.И. *Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН*. 2009, 55, 44-45.
4. Alekseeva S.L., Bolotin S.N., Tsyupko T.G. Sorption of chromium (VI) on ion-exchange resins and adsorbents. *J. Appl. Chem.* 2007, 80, 3, 378-380. DOI: <https://doi.org/10.1134/S107042720703007X>
5. Хоан Куок Чан, Карапун М.Ю. Накопление ионов хрома (Cr^{6+}) водными макрофитами при различных значениях водородного показателя. *Естеств. науки*. 2011, 4(37), 47-52. <https://www.ion-xroma-3-1-metody-opredeleniya-cr3-kachestvennoe-i-kolichestvennoe-opredelenie-ionov-xroma-iii.html>
6. Кравцов Е.Е., Глинина Е.Г., Булахтина Е.В., Лебедева А.П., Хаметов Р.Р., Тимошук А.В. Изучение комбинированного способа очистки растворов от хрома. *Вестник АГТУ*. 2004, 4(23), 20-23.
7. Лухнева О.Л. Повышение эффективности очистки сточных вод гальванического производства с использованием адсорбционного метода доочистки. *Химия и экология*. 2010, 10. <https://www.dissercat.com/content/issledovanie-i-razrabotka-tehnologii-sorbtsionnoi-doochistki-stochnykh-vod-galvanicheskikh->
8. Гетоева Е.Ю., Алексеева С.Н., Павлютина Е.А. Влияние отходов, содержащих ионы хрома, на экосистему и возможности их вторичной переработки. *Труды молодых ученых*. 2014, 3, 58-65. <https://www.dissercat.com/content/intensifikatsiya-protseessov-sorbtsionnogo-izvlecheniya-anionov-khroma-vi-molibdena-vi-i-volf>
9. Зубарева Г.И., Филиппова М.Н., Дегтев М.И. Способы очистки сточных вод от соединений хрома. *Экология и охрана окружающей среды*. 2006, 13. http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/21386/vodosnabzhenie._vodootvedenie._ohrana_i_racional_noe_iskpol_zovanie_vodnyh_resursov.pdf?sequence=1&isAllowed=y
10. Melnikov Ye. A., Ergozhin E.E., Chalov T.K., Nikitina A.I. Sorption of chromium (VI) ions by anionites based on epoxidized derivatives of aniline and benzylamine. *Life Sci. J.* 2014, 11, No.11, 252-254.
11. Voropanova L.A., Getoeva E.Yu. Sorption of chromium (VI) from aqueous solution on AM-2B anion exchanger. *J. Appl. Chem.* 2001, 74, No.1, 24-27. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1012767110593>
12. Пат. 2288290. РФ. Сорбция хрома (VI) из водных растворов на ионит марки АМП / Воропанова Л.А., Алексеева С.Н., Павлютина Е.А., Тиманова Е.Е.; опубл. 27.11.06.

References

1. Klimova O.V. *Processy i apparaturnoe oformlenie ochistki stochnykh vod ot ionov hroma (VI) uglerodnymi adsorbentami*. Diss. Kand. Tekhn. Nauk [Processes and instrumentation for wastewater treatment from chromium (VI) ions by carbon adsorbents. Dr. tech. sci. diss.]. Ufa, Ufimskij gos. neftyanoj tekhn. un-t Publ., 2016. 148s. (In Russ.). https://www.studmed.ru/klimova-o-v-processy-i-apparaturnoe-oformlenie-ochistki-stochnyh-vod-ot-ionov-hroma-vi-uglerodnymiadsorbentami_04b28fe8b27.html

2. Kulikova A.A., Sergeyeva Yu.A., Ovchinnikova T.I., Habarova E.I. Formirovaniyashahtnyh vod I analiz sposobov i hochistki. [Formation of mine waters and analysis of methods for their purification]. GIAB. Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. **2020**. No. 7. 135-145. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-7-0-135-145>
3. Dinu M.I. *Trudy Institutu geologii Dagestanskogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Institute of Geology of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], **2009**, 55, 44-45. (In Russ.).
4. Alekseyeva S.L., Bolotin S.N., Tsyupko T.G. Sorption of chromium (VI) on ion-exchange resins and sorbents. *J. appl. Chem.*, **2007**, 80, No.3, 378-380. (In Russ.). DOI: <https://org/10.1134/S107042720703007X>
5. Hoan Kuok Chan, Karapun M.Yu. Nakopleniye ionov hroma (Cr^{6+}) vodnym makrofityami pri razlichnykh znacheniyah vodorodnogo pokazatelya. [Accumulation of chromium ions (Cr^{6+}) by aquatic macrophytes at different pH values]. *Estestvennyye nauki*, **2011**, 4, No.37, 47-52. (In Russ.). <https://www.ion-xroma-3-1-metody-opredeleniya-cr3-kachestvennoe-i-kolichestvennoe-opredelenie-ionov-xroma-iii.html>
6. Kravcov E.E., Glinina E.G., Bulahtina E.V., Lebedeva A.P., Hametov R.R., Timoshchuk A.V. Izucheniye kombinirovannogo sposoba oochistki rastvorov hroma. *Vestnik AGTU* [The study of the combined method of purification of solutions from chromium] **2004**, 4, No.23, 20-23. (In Russ.).
7. Luhneva O.L. Povysheniye effektivnosti oochistki stokov galvanicheskogo proizvodstva s ispol'zovaniyem adsorbtsionnoy metodadoochistki. *Himiya i ekologiya* [Increasing the Efficiency of Wastewater Treatment in Galvanic Production Using the Adsorption Post-Treatment Method], **2010**, No.10. (In Russ.). <https://www.dissercat.com/content/issledovanie-i-razrabotka-tehnologii-sorbtsionno-doochistki-stochnykh-vod-galvanicheskikh>
8. Getoeva E.Yu., Alekseyeva S.N., Pavlyutina E.A. Vliyaniye otdobov, soderzhashchih ionov hroma, na ekosistemuy i vozmozhnost' ikh vtorichnoy pererabotki. *Trudy molodykh uchenykh* [The impact of waste containing chromium ions on the ecosystem and the possibility of their recycling] **2014**, No.3, 58-65. (In Russ.). <https://www.dissercat.com/content/intensifikatsiya-protsesov-sorbtsionnogo-izvlecheniya-anionov-khroma-vi-molibdena-vi-i-volf>
9. Zubareva G.I., Filip'eva M.N., Degtev M.I. Sposoby oochistki stokov odobov i khromov [Methods of wastewater treatment from chromium compounds] *Ekologiya i ohrana okruzhayushcheysredy* [Ecology and environmental protection], **2006**, No.13. (In Russ.). http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/21386/vodosnabzhenie._vodootvedenie._ohrana_i_racional_noe_ispol_zovanie_vodnyh_resursov.pdf?sequence=1&isAllowed=y
10. Melnikov Ye. A., Ergozhin E.E., Chalov T.K., Nikitina A.I. Sorption of chromium (VI) ions by anionites based on epoxidized derivatives of aniline and benzylamine. *Life Sci.J.*, **2014**, 11, No.11, 252-254.
11. Voropanova L.A., Getoeva E.Yu. Sorption of chromium (VI) from aqueous solution on AM-2B anion exchanger. *J. Appl. Chem.*, **2001**, 74, No.1, 24-27. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1012767110593>
12. Pat. 2288290. RF. Sorbtsionnyy khrom (VI) iz vodnykh rastvorov na anionitnykh AMP [Sorption of chromium (VI) from aqueous solutions on an AMP anion exchanger] Voropanova L.A., Alekseyeva S.N., Pavlyutina E.A., Timanova E.E.; publ. 27.11.06. (In Russ.).