

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХРОМА (VI) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В УСЛОВИЯХ ВНУТРЕННЕГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

АЙВАЗЯН ГРИГОРИЙ

Кандидат химических наук, доцент,

Преподаватель ГГУ

e-mail: grikordjan@gmail.com

Исследовано восстановление ионов хрома (VI) до ионов хрома (III) в водной среде в условиях внутреннего электролиза. Восстановление осуществлялось посредством гальванической пары уголь-медь. Вода пропусклась через колонку диаметром 5 см и высотой 20 см. Время контакта регулировалось скоростью потока. Установлено, что при начальной концентрации хрома (VI) 1000 мг/л оптимальными параметрами процесса являются: $m_c / m_{Cu} = 1:2$, $pH = 2$, время контакта 10 минут. Эти условия обеспечивают снижение концентрации Cr^{6+} ниже предельно допустимой.

Ключевые слова: хром, водная среда, восстановление, внутренний электролиз, гальвановосстановление.

Наличие хрома в водных средах обнаруживается практически во всех отраслях промышленности - от горно-металлургической вплоть до фармацевтической [1]. Между тем хром является одним из опаснейших экотоксикантов. Хром, особенно в виде хроматов, поражая кожу, вызывает дерматиты и экзему. Хромовая экзема часто наблюдается у строительных рабочих (из-за содержания в цементе хрома), маляров, гальваников, металлургов, рабочих деревообрабатывающей, химической, кожевенной и текстильной промышленности. Шестивалентный хром обладает канцерогенными и мутагенными свойствами.

Суточное потребление хрома человеком составляет 50-200 мкг. Самые высокие концентрации хрома, как правило, обнаруживаются в пивных дрожжах, чёрном перце, телячьей печени, сыре и пшеничном зерне. Наличие хрома в водной среде, помимо токсического воздействия на водную биоту, может полностью затормозить процессы биологической очистки сточной воды от иных загрязнителей из-за уничтожения бактерий, ответственных за эту очистку.

Предельно допустимая концентрация шестивалентного хрома в водных объектах - 0.001 мг/л, трёхвалентного - 0.5 мг/л.

Как правило, извлечение хрома из водной среды осуществляют в две стадии:

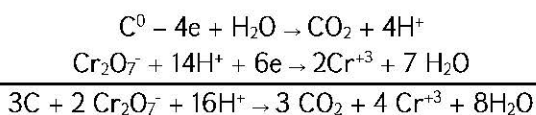
1. восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного различными методами;
2. осаждение трехвалентного хрома в виде гидроксида хрома гидроокиси хрома (III)..

Оригинальным способом перевода шестивалентного хрома в трехвалентное состояние является метод гальвановосстановления [2]. Согласно этому методу

восстановление осуществляют внутренним электролизом, используя пару железо-медь.

При всей своей оригинальности этот метод имеет существенный недостаток – при восстановлении шестивалентного хрома в водную среду переходит значительное количество железа, что создает дополнительные проблемы при осаждении гидроксида хрома (III). Часто это просто неприемлемо.

Целью данной работы является осуществление восстановления хрома (VI) до хрома (III) в водной среде методом внутреннего электролиза, используя гальваническую пару уголь-медь. В таком случае в процессе восстановления хрома можно избежать вовлечения в водную среду посторонних веществ. Дело в том, что при использовании пары уголь-медь восстановление хрома возможно описать следующей схемой:



Отметим, что восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного активным углем в кислой среде pH=2 довольно известно [3], но недостаточно эффективно.

С целью оценки эффективности восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного в условиях внутреннего электролиза были проведены эксперименты, пропуская хромсодержащую воду через колонку, заполненную частицами активированного угля и меди. Диаметр колонки составлял 5 см, высота – 20 см. Время контакта регулировалось скоростью подачи воды. Результаты экспериментов с применением только активированного угля приведены в табл. 1. Данные этой таблицы свидетельствуют, что в водной среде, первоначально содержащей 200-5000 мг/л хрома (VI), в течение 3-30 часов происходит восстановление хрома до трехвалентного состояния. Однако такие скорости восстановления никак не удовлетворяют, эффективность процесса низка.

Введение в систему дополнительно меди, т.е. осуществление внутреннего электролиза, способно резко повысить эффективность процесса, поскольку в присутствии гальванической пары более эффективен обмен электронами. В работе исследованы закономерности процесса восстановления при начальной концентрации хрома (VI) 1000 мг/л

Таблица 1.

Экспериментальные данные по восстановлению Cr⁺⁶ активированным углем.

N п/п	Начальная концентрация Cr ⁺⁶ , мг/л	Время контакта, мин
1	200	180
2	1000	540

3	2000	720
4	3000	380
5	4000	1350
6	5000	1800

В течение процесса наблюдалось постепенное “растворение” частиц угля, при чем происходит повышение рН раствора от 2 до 5-5,5, что вполне согласуется с предлагаемой выше схемой процесса.

Исследования показали, что очень важно соотношение масс угля и меди. Как это видно из приведенных в табл.2 экспериментальных данных увеличение содержания меди в составе гальванической пары приводит к уменьшению времени контакта, т.е. увеличивается эффективность процесса.

Оптимальным следует считать соотношение уголь:медь 1 : 2 по массе. Дальнейшее повышение содержания меди вплоть до 1; 4 не приводит к существенным результатам. Большое значение имеет кислотность среды. Снижение рН водной среды увеличивает скорость процесса.

Таблица 2.

Экспериментальные данные по восстановлению Cr^{+6} до Cr^{+3} в условиях внутреннего электролиза.

N п/п	mC/ mCu	pH	Время контакта, мин	Конечная концентрация Cr^{+6} , мг/л
1	5:1	2	60	1.0
2	4:1	2	60	0.5
3	2:1	2	60	0.4
4	1:1	2	60	0.1
5	1:5	2	30	0.4
6	1:4	2	30	0.2
7	1:2	4	20	0.05
8	1:2	2	10	<0.001
9	1:2	2	2	100
10	1:2	2	4	10

Увеличение содержания угля в составе гальванической пары и снижение кислотности среды (увеличение рН) приводит к увеличению времени контакта. Из экспериментальных данных таблицы 2 видно, что при mC/ mCu= 1:2 десяти минут вполне достаточно для глубокого восстановления шестивалентного хрома. Если сравнить с экспериментальными данными по восстановлению шестивалентного хрома активированным углем (данные таблицы 1), то нетрудно заметить, что,

например, при той же концентрации Cr^{+6} в 1000 мг/л, $\text{pH}=2$, применяя гальваническую пару уголь-медь, в зависимости от соотношения $m_{\text{C}}/m_{\text{Cu}}$, время контакта уменьшается примерно от 9 до 54 раз.

На эффективность восстановления шестивалентного хрома существенное влияние имеет время контакта обрабатываемого раствора с гальванической парой. В таблице 3 приведена зависимость остаточной концентрации Cr^{+6} от времени контакта.

Таблица 3.

Зависимость остаточной концентрации Cr^{+6} от времени контакта.

N п/п	Конечная концентрация Cr^{+6} , мг/л	Время контакта, мин
1	1000	0
2	750	2.0
3	100	5.0
4	50	7.0
5	10	9.0
6	<0.001	10.0

Из экспериментальных данных, приведенных в таблице 3, видно, что увеличение времени контакта приводит к резкому снижению остаточной концентрации шестивалентного хрома, а десяти минут контакта достаточно для снижения его концентрации ниже предельно допустимой.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показывают, что оптимальными параметрами процесса восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного в водной среде являются: $m_{\text{C}}/m_{\text{Cu}}$; $\text{pH}=2$; время контакта – 10 минут.

Надо отметить, что приоритет описанного подхода закреплен патентом (Патент РА N672).

Список использованной литературы

1. Гребенюк В. Д., Соболевская Т. Т., Махно А. Г. //Химия и технология воды, 1989, т. 11, N5.
2. Рязанцев А. А., Батоева А. А., Батоев В. Б., Тумурова Л. В. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод//Химия в интересах устойчивого развития, 1996, N4
3. Патент Японии 53-25319. 1978г.

**ՔՐՈՄ (VI)–Ի ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՆԵՐՔԻՆ
ԷԼԵԿՏՐՈԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

ԱՅՎԱԶՅԱՆ ԳՐԻԳՈՐԻ

*Քիմիական գիտությունների թեկնածու, դոցենտ,
ԳՊՀ դասախոս*

Հոդվածում ուսումնասիրվել է ջրային միջավայրում, ներքին էլեկտրոլիզի պայմաններում քրոմի (VI) իոնների վերականգնումը մինչև քրոմի (III) իոններ: Վերականգնումը կատարվել է ածուխ-պղինձ գալվանական զույգի միջոցով: Ջուրն անցկացվել է 5սմ տրամագծով և 20 սմ բարձրությամբ աշտարակով, հպման տևողությունը կարգավորվել է հոսքի արագությամբ: Հաստատված է, որ 1000 մգ/լ քրոմի (VI) սկզբնական պարունակության դեպքում գործընթացի օպտիմալ պայմաններն են՝ $m_c / m_{Cu}=1:2$, $pH=2$, հպման տևողությունը՝ 10 րոպե: Այս պայմանները ապահովում են Cr^{6+} խտության նվազումը թույլատրելի սահմանից:

Բանալի բառեր՝ քրոմ, ջրային միջավայր, վերականգնում, ներքին էլեկտրոլիզ, գալվանական վերականգնում:

**REDUCTION OF CHROMIUM (VI) IN AQUEOUS SOLUTIONS UNDER INTERNAL
ELECTROLYSIS**

AYVAZYAN GRIGORI

*Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor,
GSU Lecturer*

The reduction of chromium (VI) ions to chromium (III) ions in an aqueous medium under conditions of internal electrolysis has been investigated. The restoration was carried out by means of a galvanic coal-copper pair. Water was passed through a column 5 cm in diameter and 20 cm in height. The contact time was controlled by the flow rate. It was found that at an initial chromium (VI) concentration of 1000 mg / l, the optimal process parameters are: $mC / mCu = 1: 2$, $pH = 2$, contact time 10 minutes. These conditions ensure the reduction of the concentration of $Cr6 +$ below the maximum permissible.

***Keywords:** chromium, aqueous medium, reduction, internal electrolysis, galvanic reduction.*

Հոդվածը ներկայացվել է խմբագրական խորհուրդ 22.08.2020թ.:

Հոդվածը գրախոսվել է 16.10.2020թ.: