

С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университетінің 60 жылдығына арналған «Сейфуллин оқулары– 13: дәстүрлерді сақтай отырып, болашақты құру» атты Республикалық ғылыми-теориялық конференциясының материалдары = Материалы Республиканской научно-теоретической конференции «Сейфуллинские чтения – 13: сохраняя традиции, создавая будущее», посвященная 60-летию Казахского агротехнического университета имени С.Сейфуллина. - 2017. - Т.1, Ч.4. – С.400-404

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХРОМА ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Абилбеков Г.К., Манакбаева С.*

Токсичность соединений Cr(VI) и актуальность проблемы хромсодержащих сточных вод требует разработки новых методов очистки. В последнее время большой интерес представляют работы, сочетающие реагентный и электрохимические методы [1, 2].

Для выявления преимущества совместного использования реагентного и электрохимического методов очистки, в лабораторных условиях использовались нерастворимые аноды. В качестве последних использовался свинец, а в качестве катода - титан. Максимальная степень извлечения Cr(VI), равная 75%, достигалась после электрохимической обработки продолжительностью 30 мин., что показывает возможность очистки с помощью электрохимического метода [3].

С целью же получения более высокой очистки была предложена электрохимическая ячейка, сочетающая реагентный и электрохимический методы очистки (рис.1).

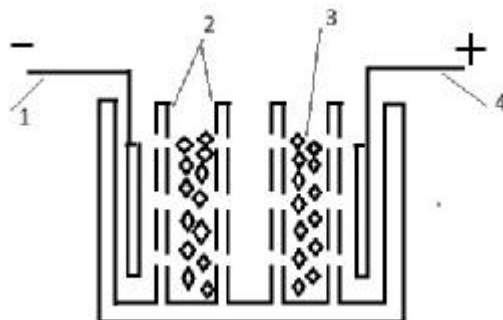


Рисунок 1 – Конструкция электролизера для очистки хромсодержащих сточных вод: 1) катод (Ti); 2) диафрагмы; 3) железные стружки; 4) анод (Pb)

В этой ячейке осуществляется электролиз с теми же нерастворимыми анодами и фильтрация через железные стружки, которые выполняют функции химического восстановителя и одновременно биполярного электрода. Подобного рода сочетание позволяет полагать, что должна достигаться более высокая степень очистки. Полученные данные соответствуют этим предположениям: степень извлечения хрома (VI) из раствора при тех же условиях возрастает до 86% [3].

Затронутый оригинальный способ очистки стимулирует дальнейшее использование и совершенствование этого направления. Получение раствора с более высокой степенью очистки в лабораторных условиях, близкой к ПДК (водные объекты хозяйственно-питьевого назначения – 0.1 мг/л; водные объекты рыбохозяйственного назначения – 0.001 мг/л), требует корректировки и усовершенствования конструкции электрохимической ячейки.

Для осуществления заданной цели в качестве электродов использованы железные стружки. Исследованный метод напоминает электрокоагуляционный метод с растворимыми анодами, но в данном случае электродами будут служить не дефицитные плоскостные аноды, имеющие малую рабочую поверхность, а железные стружки с развитой рабочей поверхностью, являющиеся отходами производства. Этим новшеством достигается значительно более высокая степень очистки, имеется явное технологическое преимущество по сравнению с другими методами (рис.2).

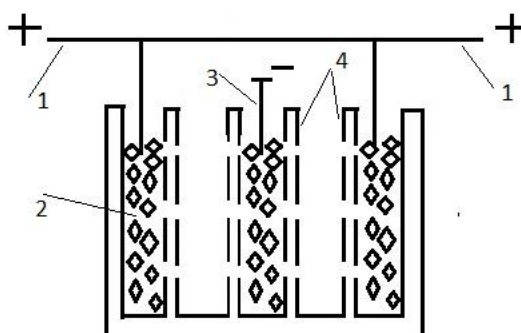
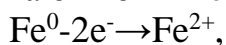
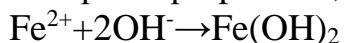


Рисунок 2 – Конструкция электролизера для очистки хромсодержащих сточных вод: 1) аноды (Fe); 2) железные стружки; 3) катод (Fe); 4) диафрагмы.

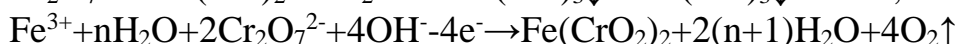
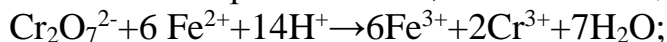
В результате электрохимического растворения железных анодов возникают ионы  $Fe^{2+}$ :



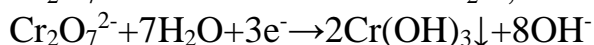
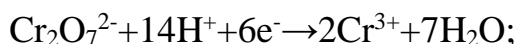
которые при  $pH > 5.5$ , взаимодействуя с ионами  $OH^-$  образуют  $Fe(OH)_2$ :



Ионы  $Fe^{2+}$  способствуют химическому восстановлению  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$  в бихромат-ионах и хромат-ионах, а также выпадению осадка  $[Fe(CrO_2)_2]$ :



Дополнительно происходят катодные электрохимические процессы восстановления  $Cr^{6+}$ :



При электролизе раствор подщелачивается, что благоприятствует коагуляции рыхлых хлопьев  $Fe(OH)_2$  с развернутой сорбционной

поверхностью, способствующей соосаждению ионов тяжелых металлов [4, 5].

После электрохимической обработки к сточным водам добавляются щелочные реагенты для осаждения  $\text{Cr}^{3+}$  в виде  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

*Исследование влияния электрохимических параметров на степень извлечения ионов хрома(VI)*

Для достижения наиболее высокой степени извлечения  $\text{Cr}(\text{VI})$  и воспроизводимости требуется всестороннее исследование основных электрохимических параметров. В данной работе исследовано влияние на степень извлечения таких параметров как плотность тока -  $i$ , продолжительность электролиза -  $t$ , исходный pH раствора. Также исследовалось влияние исходной концентрации хрома (VI) на степень его извлечения.

Для работы приготавливался раствор, моделирующий сточные воды. Известно, что концентрация хрома в промывных водах гальванических цехов может достигать до 0.2 г/л. Таким образом, рабочий раствор, использовавшийся в работе, содержал 0.2 г/л  $\text{Cr}(\text{VI})$ . Для приготовления раствора использовался оксид хрома  $\text{CrO}_3$ . Хром (VI) в водном растворе существует в виде хромат- и бихромат-ионов. Для улучшения электропроводности раствора и замедления явления пассивации железных стружек в приготавливаемый раствор вводилось 10 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 5 г/л  $\text{KCl}$ . В соответствии с известным фактом для достижения наибольшей полноты реакции восстановления раствор подкислялся до pH 2. Для более полного осаждения  $\text{Cr}(\text{III})$  раствор подщелачивался. Полученный фильтрат использовался для определения степени извлечения  $\text{Cr}(\text{VI})$ .

Степень извлечения  $\text{Cr}(\text{VI})$  рассчитывается математическим путем по формуле:

$$\alpha = [(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) / C_{\text{исх}}] \cdot 100\%,$$

где  $\alpha$  - степень извлечения, %;

$C_{\text{исх}}$  - исходная концентрация  $\text{Cr}(\text{VI})$  в растворе;

$C_{\text{кон}}$  - конечная концентрация  $\text{Cr}(\text{VI})$  в растворе.

*Влияние плотности тока на степень извлечения хрома (VI)*

В отличие от плоскостных электродов, для которых можно точно задать плотность тока, используемые в данной работе электроды являются объемными. Следовательно, измерить истинную площадь электродов невозможно. В данном случае используется приведенная объемно-поверхностная плотность тока, рассчитанная по следующим формулам:

$$V = abc; S = 2(ab + ac + bc); i = I / (V/S), \text{ откуда } I = i(V/S),$$

где  $V$  - объем железных стружек в соответствии со сторонами ячейки,  $\text{м}^3$ ;

$a, b, c$  - стороны железных стружек в соответствии со сторонами ячейки,  $\text{м}$ ;

$S$  - поверхность железных стружек в соответствии со сторонами ячейки,  $\text{м}^2$ ;

$i$  - приведенная объемно-поверхностная плотность тока,  $\text{А} \cdot (\text{м}^2 / \text{м}^3)$ ;

I - сила тока, А.

Из экспериментальных данных видно, что по мере увеличения приведенной плотности тока, по возрастающей кривой увеличивается степень извлечения Cr(VI). Это явление можно объяснить тем, что количество прореагировавшего вещества будет прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор. Таким образом, наибольшая степень извлечения, равная 99.96%, наблюдается при плотности тока  $i=150 \text{ A} \cdot (\text{m}^2/\text{m}^3)$  (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние приведенной плотности тока на степень извлечения хрома (VI) из раствора

Приведенная плотность тока $i, \text{A} \cdot (\text{m}^2/\text{m}^3)$	Сила тока I, А	Степень извлечения, %
40	0.10	67.0
60	0.15	80.2
70	0.20	88.6
110	0.30	97.0
130	0.35	98.6
150	0.40	99.96
190	0.50	99.96

*Влияние продолжительности электролиза на степень извлечения хрома (VI)*

Известно, что продолжительность электролиза также влияет на степень извлечения Cr(VI). Для исследования ее влияния была проведена серия экспериментов в диапазоне от 1 до 5 мин. Постоянными поддерживались рН и приведенная плотность тока, равная  $150 \text{ A} \cdot (\text{m}^2/\text{m}^3)$ .

Из графика видно, что при увеличении продолжительности электролиза степень извлечения резко возрастает. Это можно объяснить тем, что по закону Фарадея количество выделившегося вещества прямо пропорционально времени. При времени  $t=3$  мин. достигается максимальная степень извлечения (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние продолжительности электролиза на степень извлечения Cr(VI)

Продолжительность электролиза, мин.	Степень извлечения, %
1	79.4
2	97.8
3	99.96
4	99.96
5	99.96

### *Влияние pH раствора на степень извлечения хрома (VI)*

Ясно, что понижение pH должно повысить степень извлечения Cr(VI), т.к. полнота реакций восстановления имеет место при pH 2-2.5. Была проведена серия экспериментов при pH от 2 до 8 с установленными оптимальными значениями приведенной плотности тока и времени.

Проведенные опыты подтвердили высказанные предположения об увеличении степени извлечения по мере понижения pH. График объясняется тем, что при высоких значениях pH протекают преимущественно электрохимические реакции, и степень извлечения по мере понижения кислотности возрастает незначительно. В диапазоне pH от 4 до 2 происходит резкий скачок в сторону увеличения степени извлечения, т.к. здесь наряду с электрохимическими реакциями протекают и химические процессы восстановления Cr(VI). Таким образом, оптимальным является pH=2 (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние pH раствора на степень извлечения Cr(VI)

pH раствора	Степень извлечения, %
8.0	63.8
7.0	65.0
6.0	69.4
5.0	73.8
4.5	76.2
4.0	77.4
3.5	82.0
3.0	94.6
2.5	97.8
2.0	99.96

### **Список литературы**

1. Zhang Yonghao, Yu Tingting, Han Weiqing et al. Electrochemical treatment of anticancer drugs wastewater containing 5-Fluoro-2-Methoxypyrimidine using a tubular porous electrode electrocatalytic reactor // *Electrochimica Acta*, vol. 220, p. 211-221, 2016.
2. Wei Kajia, Shen Chenyang, Han Weiqing et al. Advance treatment of chemical industrial tailwater by integrated electrochemical technologies: Electrocatalysis, electrodialysis and electro-microfiltration // *Chemical Engineering Journal*, vol. 310, p. 13-21, 2017.
3. Очистка хромсодержащих сточных вод электрохимическим методом // *Дипломная работа Конысбекова С. / Под рук. Конурбаева А.Е. -Кентау, 1996.*
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. - 448 с.
5. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. - Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 424 с.