ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ CR(VI) В CR(III)

Т.Ю. Гумеров, Р.А. Юсупов, К.Ю. Швинк

Казанский государственный технологический университет

Дисперсные системы кожевенных и меховых производств легкой промышленности содержат токсичные соединения Cr(VI) и Cr(III). Так, после отдельных технологических процессов (промывка перед отмокой, отмока, золение, обеззоливание), в сточные воды попадают Cr(VI) и Cr(III) в концентрациях, значительно больших, чем ПДК. При этом является желательным перевод Cr(VI) в менее токсичное соединение Cr(III) [1]. В связи с этим интерес представляет изучение механизма перехода Cr(VI) в форму Cr(III), в модельной системе Cr(VI), Cr(III) – H2O – OH–. Основные соединения в системе Cr(VI), Cr(III) – H2O – OH– были упомянуты в работах [2, 3], однако, необходим учёт мольных долей этих соединений в зависимости от концентрации Cr(VI) и Cr(III) от pH раствора.

Экспериментальная часть

 В качестве объекта исследования была выбрана модельная система, позволяющая создать математическую модель системы, которая в свою очередь дает возможность моделировать системы близкие к дисперсным системам, являющиеся результатами деятельности мехообрабатывающего производства (ОАО «Мелита» – система 1). Как видно из таблицы 1 все основные показатели данных систем имеют превышения на порядок по сравнению с нормами САНиП. Наиболее распространенный способ удаления солей Cr(VI) осуществляется в две стадии: а) перевод (восстановление) Cr(VI) в Cr(III);

б) осаждение Cr(III)в виде гидроксидов.

В работе проведено экспериментальное исследование системы Cr(VI) – H2O – OH– – Cl– с использованием метода потенциометрического титрования в области концентраций Cr(VI) 0.1-0.001 моль/л и системы Cr(III) – H2O – OH– – Cl– в области концентраций Cr(III) 0.1-0.001 моль/л. Для выявления образующихся комплексных соединений были рассмотрены кривые потенциометрического титрования (ПМТ) в области pH 3–12 и преобразованы в кривые зависимости функции образования – от pH раствора, по методике работ [4, 5]. На рисунке 1 ПМТ в области I для системы Cr(III) – H2O – OH– – Cl– образуется ступень, свидетельствующая о наличии полиядерных (ПЯ) соединений с низкими значениями функции образования (nL < 2) [6]. При рассмотрении преобразованных потенциометрических кривых системы Cr(VI) – H2O – OH– – Cl– (рис. 2) в области ступени I не наблюдается расхождения кривых в область низких значений pH при увеличении концентрации соли металла, что свидетельствует о том, что не происходит образование ПЯ соединений [7, 8]. По данным литературы, соли Cr(VI) должны находиться в растворе в виде Cr2O72–, который является полиядерным. В результате исследования показано, что присутствие в растворе соединений Cr2O72– в значимых мольных долях не наблюдается, т.к. вид кривых потенциометрического титрования не меняется в зависимости от изменения концентрации Cr(VI) (рис. 2 и 3). Таким образом, Cr2O72– распадается на ионы оксогидроксида HCrO4– [9] по следующей схеме:

Cr2O72– + H2O → 2 HCrO4–

Переход Cr(VI) в Cr(III) осуществляется по следующей реакции:

HCrO4– + 7H+ → Cr3+ + 4 H2O

Подтверждением того, что в системе отсутствуют в значимых мольных долях полиядерное соединение Cr2O72–, является изменение потенциала платинового электрода (экспериментальные (Е) и расчетные (ЕРАСЧ1; Е РАСЧ2) при разном соотношении концентраций Cr(VI) и Cr(III), расчет произведен по уравнению Нернста для реакций с участием Cr2O72– (ЕРАСЧ1) – (1) и HCrO4– (Е РАСЧ2) – (2).

(1)

Cr2O72– + 14H+ →2 Cr3+ + 7 H2O

 (2)

HCrO4– + 7H+ → Cr3+ + 4 H2O

Лучшая сходимость результатов наблюдается, если предположить, что механизм восстановления Cr(VI) и Cr(III) протекает по предложенной реакции (2), в отличие от классического механизма восстановления Cr(VI) в Cr(III).

Вывод

Предложено уравнение для расчета потенциала в системе Cr(VI), Cr(III) – H2O – OH– , которая необходима для определения оптимальных условий восстановления Cr(VI) в Cr(III).

Создана математическая модель системы Cr(III), Cr(VI) – H2O – OH– – Cl– с учетом образования полиядерных соединений.