

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА (VI) В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

Ольга КОВАЛЕВА

Научно-исследовательский центр прикладной и экологической химии

Sunt descrise particularitățile de comportare a compușilor de crom în soluții apoase acide, care demonstrează posibilitatea aplicării metodelor electrochimice de oxidoreducere pentru tratarea acestor soluții. S-a constatat că aceste procese sunt influențate de pasivarea suprafeței electrodice. Pasivarea poate fi înlăturată atât prin tratare abrazivă-mecanică, cât și prin aplicarea electrolizei cu impulsuri cu schimbarea periodică de scurtă durată a polarității inverse a curentului.

În procesul de tratare electrochimică a soluțiilor uzate cu conținut de Zn(II), Cr(VI) și ioni de amoniu, Cr(VI) va fi redus până la Cr(III). S-a demonstrat că această reacție are loc nu numai pe catod, ci, chiar mai mult, datorită interacțiunii ionilor cromat cu ionii sau hidroxizii de Fe(II), care sunt formați în procesul anodic la aplicarea electrodului din fier. În legătură cu aceasta, metodele electrochimice cu aplicarea electrozilor solubili din fier trebuie să ridice substanțial gradul de purificare a soluțiilor galvanice uzate cu conținut de zinc și crom.

The peculiarities of chrome complexes in acid solutions are described. It is shown that due to these peculiarities, it would be possible to apply the electrochemical oxidation-reduction processes for the treatment of such solutions. These processes are influenced by the passivity of electrode surface, which can be removed either by the abrasive-mechanical cleaning, or application of pulse electrolysis with the periodic short-term alteration of current polarity.

In the process of electrochemical treatment of zinc (II) and chromium(VI)-containing waters with the contents of ammonium ions, chromium (VI) ions will be reduced to chromium (III). It is shown that this reaction occurs not only and not mainly on cathode, but rather due to the interaction of chromate-ions with iron (II) ions or hydroxides, which are formed during the anodic dissolving of iron electrode. Therefore, using of electrochemical treatment with the dissolving iron electrodes, must significantly enhance the treatment degree of zinc-chromium-containing galvanic waste waters.

Введение

Хром(VI)-содержащие соединения широко используются в производстве, особенно в гальваническом, и в кожевенной промышленности, и сбрасываются в сточные воды в виде разбавленных растворов. В последние годы начинают получать развитие процессы электроосаждения хромовых покрытий, легированных цинком [1], а также их осаждение из водных растворов трехвалентного хрома [2-4]. Поскольку концентрации ионов тяжелых металлов, как правило, довольно низки, то достаточно присутствия даже небольших концентраций координационно-активных веществ в таких растворах, чтобы аквакомплексы с ионами тяжелых металлов преобразовались в другие, более устойчивые комплексы, растворимые в воде [5]. Серьезные затруднения в процессах освобождения сточных вод от ионов тяжелых металлов вызывают аммиак и аminosоединения, которые в щелочной среде образуют с ионами металлов растворимые комплексы. В целом можно сказать, что наличие комплексообразования в сточных водах вызывает дополнительные трудности в очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов. Одним из наиболее эффективных способов очистки таких сточных вод является электрохимическая технология, обеспечивающая возможность восстановления ионов Cr(VI) до Cr³⁺ с последующим осаждением их гидроксидов (электрокоагуляция), либо восстановления до металлического состояния. Вместе с тем, серьезных исследований в этой области практически не проводилось, что обусловило соответствующую постановку задач в наших исследованиях.

Методика исследований

Электрохимическое поведение аналогов сточных вод, содержащих тяжелые металлы, изучали путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых (ПДПК). Запись ПДПК осуществляли с помощью потенциостата П-5827 и потенциометра ПДП4-002 на электролитической ячейке ЯСЭ-2 с разделенным пористой стеклянной перегородкой анодным и катодным пространством. Скорость развертки потенциала (2 и 10 мВ/с) выбирали так, чтобы первая из них позволяла записывать ПДПК, близкую к стационарному режиму электролиза, а вторая – давала возможность оценивать влияние

концентрационных ограничений на электродный процесс. Измерение потенциалов электродов проводили относительно насыщенного хлор-серебряного электрода марки ЭВЛ-1М1.

Катодные ПДПК снимали на железном (железо Армко), медном и никелевом электродах, анодные – на железном и алюминиевом, чтобы приблизить результаты к условиям электрокоагуляционной очистки сточных вод. В связи с невысокой электропроводимостью разбавленных растворов электролитов, определяли омическую составляющую электродной поляризации по методике [6], сущность которой состоит в записи хронопотенциограмм при заданной плотности тока. Хронопотенциограммы снимали на установке, состоящей из импульсного потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8 и осциллографа С8-13. Значение омической составляющей поляризации (ΔE_{om}) определяли по невысвеченной части хронопотенциограмм с момента включения и выключения тока. При этом невысвеченный участок потенциограмм действительно характеризовал омическую составляющую, если при изменении плотности заданного для записи хронопотенциограммы тока выполняется следующее условие: $R = j_1/\Delta E_{om1} = j_2/\Delta E_{om2} = \dots = j_n/\Delta E_{omn} = const$ [7]. Измерение омической составляющей проводили при строго фиксированном положении среза капилляра Лuggина-Габера для исключения сопротивления слоя раствора между поверхностью электрода и капилляра.

Результаты исследований и их обсуждение

Растворы-аналоги Cr(VI)-содержащих сточных вод. Полученные в аналогах хром(VI)-содержащих производственных стоков на различных по природе электродах потенциодинамические поляризационные кривые (рис.1) свидетельствуют о ступенчатом электрохимическом восстановлении соединений хрома. Они характеризуются наличием четырех участков и двух ясно выраженных предельных токов.

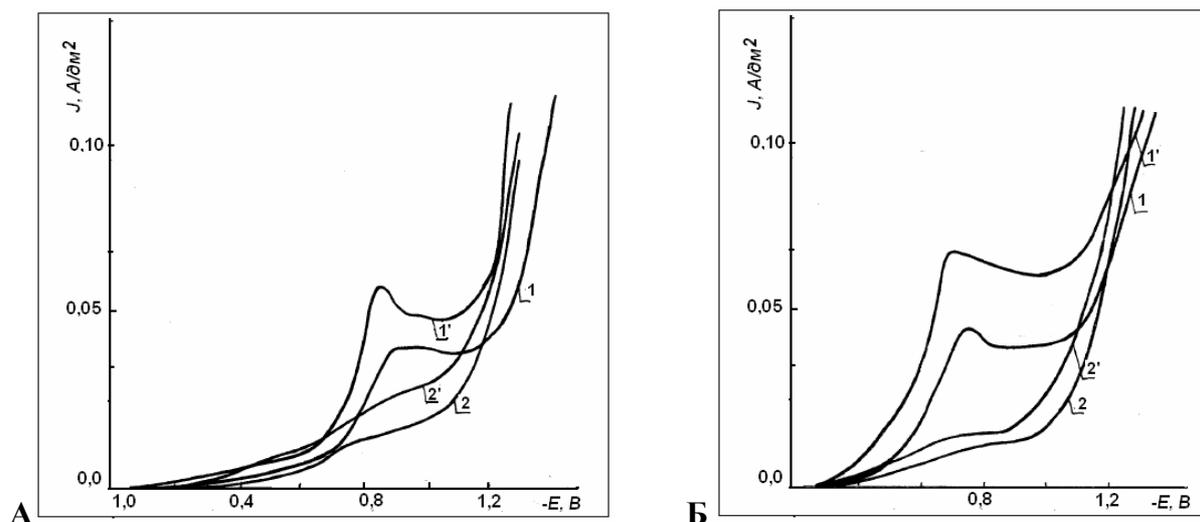


Рис.1. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые Cu – (А) Ni-электрода (Б) в растворе ионов Cr(VI) – 0,01 г/л при рН: 1, 1' – 2,8; 2, 2' – 4,8. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2 - 2; 1', 2' – 10.

Начальный участок с малым углом наклона относится к восстановлению хромат-ионов до ближайших промежуточных степеней окисления хромов с участием в этом процессе лабильных протонов, выполняющих роль электронных мостиков. Начиная с -0,8 В, происходит, по всей вероятности, образование и восстановление Cr (III) до Cr (II). Восходящая ветвь ПДПК в области -1,2 В принадлежит совместным реакциям восстановителя доноров протонов и катионных форм аквакомплексов Cr (III) и Cr (II) до Cr⁰.

Представление об омической составляющей поляризаций никелевого электрода, оцениваемой по «проскоку зайчика» на хронопотенциограммах выключения тока, дает рис.2. Вместе с тем, с учетом ранее высказанного соображения, количественно оценивать её по хронопотенциограммам включения тока оказалось недостаточно корректным.

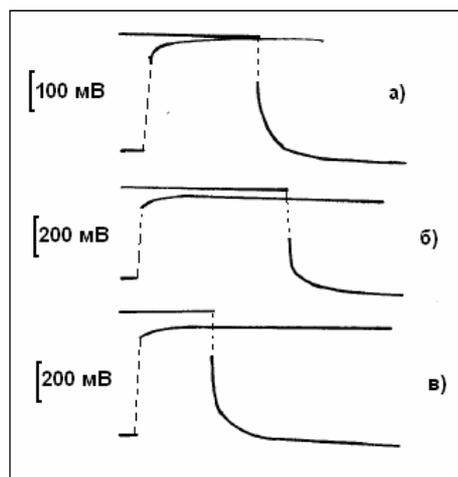


Рис.2. Хронопотенциогаммы никелевого электрода в растворе $\text{Cr(VI)} - 0,01$ г/л при плотности тока, в А/дм^2 : а – 0,01; б – 1; в – 2,5.

Относительная стабильность значения $\Delta E_{\text{ом}}$ для разных плотностей тока показывает, что метод встроенного сурьмяного микроэлектрода не позволяет получить достоверных значений омической составляющей поляризации из-за низкой концентрации применяемых растворов.

Более сложный характер имеют катодные ПДПК, снятые на железном электроде в тех же растворах-аналогах (рис.3А), что связано с возможным окислением железа в присутствии хромат-ионов, что подтверждается наличием участка пассивации электрода при снятии анодных ПДПК на железном электроде (рис.3Б).

Пассивация железного электрода в хром(VI)-содержащих гальванических стоках дает основание для рекомендации электрокоагуляционного метода обезвреживания таких стоков с применением механической зачистки железных анодов.

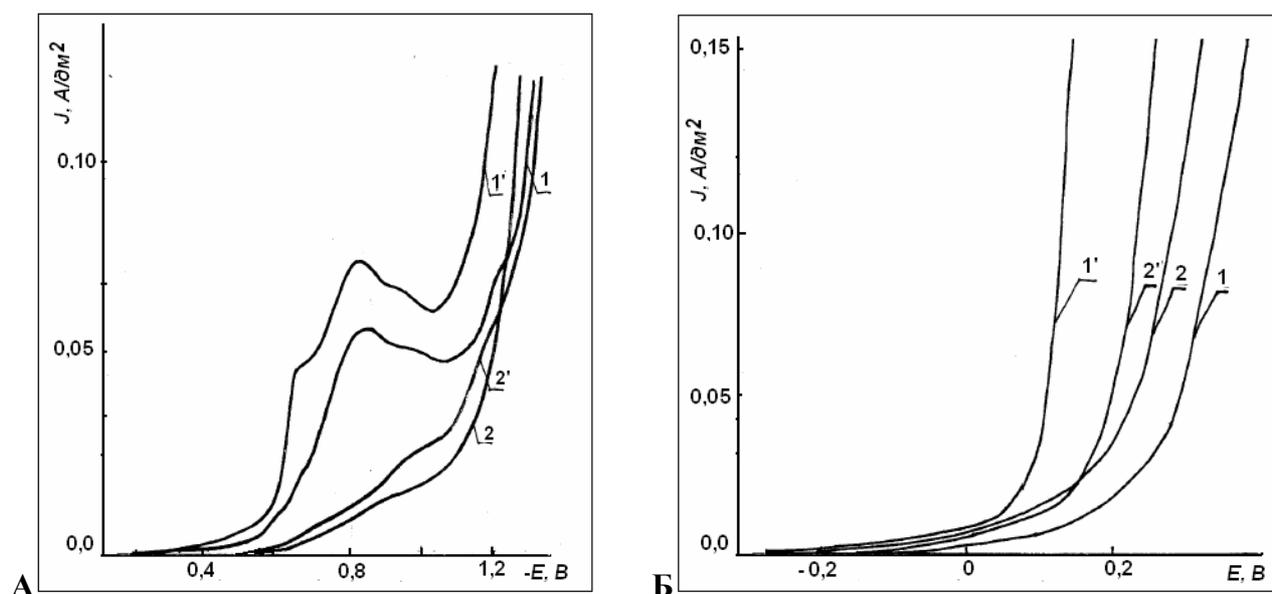


Рис.3. Катодные (А) и анодные (Б) потенциодинамические поляризационные кривые Fe-электрода в растворе ионов $\text{Cr(VI)} - 0,01$ г/л при pH: 1, 1' – 2,8; 2, 2' – 4,8. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2 – 2; 1', 2' – 10.

Хронопотенциогаммы включения и выключения тока, снятые в растворе-аналоге на железном электроде (рис.4А), по-видимому, можно считать более корректными, чем в предыдущем случае (никелевый электрод). Такой вывод оправдан тем, что величина $\Delta E_{\text{ом}}$, характеризующая «проскоком зайчика» на хронопотенциогаммах включения и выключения, для каждой из заданных плотностей тока совпадает, и величина эта растет с увеличением задаваемой плотности тока. Однако омическая составляющая электродной поляризации в случае алюминиевого электрода на снятых хронопотенциогаммах включения и выключения тока в исследуемом растворе-аналоге (рис.4Б) не позволяет достаточно корректно оценить ее значение, что связано с особенностями низкой концентрации исследуемых растворов.

Более четко влияние пассивирования прослеживается на алюминиевом электроде (рис.5), при этом в более щелочном растворе-аналоге (pH = 9,3) пассивационный эффект оказывается вдвое большим, чем в кислом (pH = 3,26).

Так, в производстве цинковых покрытий процесс их хромирования связан с использованием растворов, содержащих хромат-ионы и кислоты. В этих условиях промывные воды будут содержать одновременно ионы Cr(VI) и Zn(II), что потребовало исследовать и эту систему.

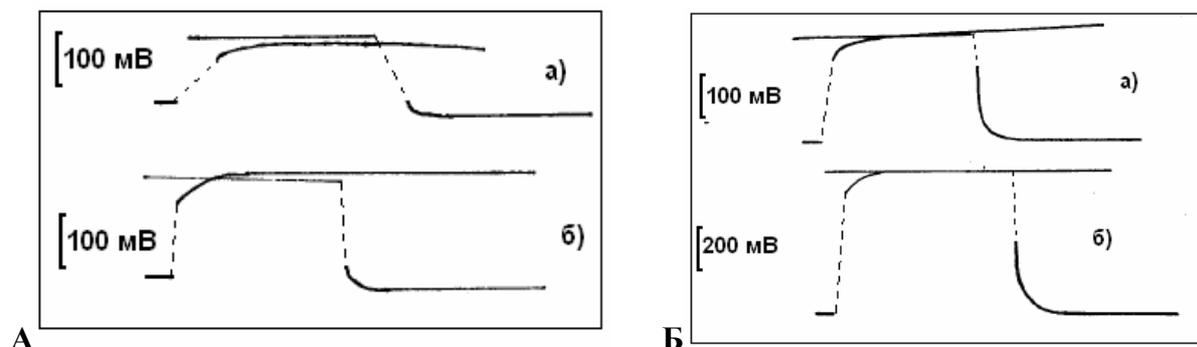


Рис.4. Хронопотенциограммы Fe - (А) и Al - (Б) электродов в растворе Cr(VI) – 0,01 г/л при плотности тока 0,1 (а) и 1,0 (б) А/дм², соответственно.

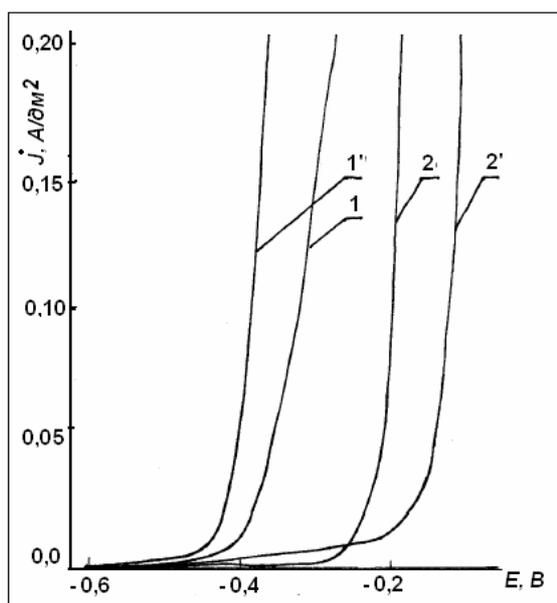


Рис.5. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые Al-электрода в растворе ионов Cr(VI) – 0,01 г/л при pH: 1, 1' – 3,26; 2, 2' – 9,3. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1, 2 – 1; 1', 2' – 10.

Первый участок ПДПК в области потенциалов $-0,1 \dots 0,7$ мВ соответствует катодному восстановлению аквакомплексов цинка (II). Второй участок, вероятнее всего, отвечает восстановлению хромат-ионов до катионной формы аквакомплексов хрома (II). На третьем, восходящем участке, при потенциалах отрицательнее $-1,2$ мВ, происходит совместное восстановление аквакомплексов цинка (II) и хрома (II) до элементарного состояния и выделения водорода с подщелачиванием приэлектродного слоя раствора.

Первый участок ПДПК в области потенциалов $-0,1 \dots 0,7$ мВ соответствует катодному восстановлению аквакомплексов цинка (II). Второй участок, вероятнее всего, отвечает восстановлению хромат-ионов до катионной формы аквакомплексов хрома (II). На третьем, восходящем участке, при потенциалах отрицательнее $-1,2$ мВ, происходит совместное восстановление аквакомплексов цинка (II) и хрома (II) до элементарного состояния и выделения водорода с подщелачиванием приэлектродного слоя раствора.

Характер катодных ПДПК существенно зависит от материала электрода. ПДПК, снятые с использованием медного, никелевого и железного электродов в растворе-аналоге того же состава (рис.6 и 7) сходны между собою, но существенно отличаются от ПДПК, снятых на медном электроде. Одной из причин такого различия является более низкое перенапряжение водорода на никеле и железе, чем на меди.

Система Cr(VI) – Zn(II) – H₂O. Явилось целесообразным провести исследования системы Cr(VI) – Zn(II) – H₂O в отсутствие и при наличии ионов аммония, поскольку такие сточные воды образуются в процессах хроматной пассивации при обезвреживании Cr–Zn-содержащих гальванических стоков, поскольку в химическом отношении эти элементы во многом сходны, в частности – амфотерностью гидроксидов хрома (III) и цинка (II). В качестве раствора-аналога для электрохимического исследования использовали раствор хромового ангидрида (CrO₃) и сульфата цинка в количествах, указанных в подрисуночных подписях. Проведенное ранее исследование комплексообразования в системе Zn(II)-Cr(III)-H₂O дает основание предполагать, что в условиях подщелачивания прикатодного слоя могут образоваться гетероядерные комплексы Zn(II)-Cr(III) и в изучаемом растворе-аналоге [24].

На рис.6А приведены катодные ПДПК, снятые на медном электроде с различной скоростью развертки потенциала (2 и 10 мВ/с) в растворах с pH 2,8 и 6,3 единицы. При повышении pH наблюдается увеличение плотности предельного тока на первом (начальном) участке ПДПК и понижение более, чем вдвое, отдельного тока на втором участке в области потенциалов $-0,8 \dots 1,2$ мВ. С увеличением скорости развертки потенциала ПДПК в растворах с разным значением pH смещаются в более положительную область потенциалов.

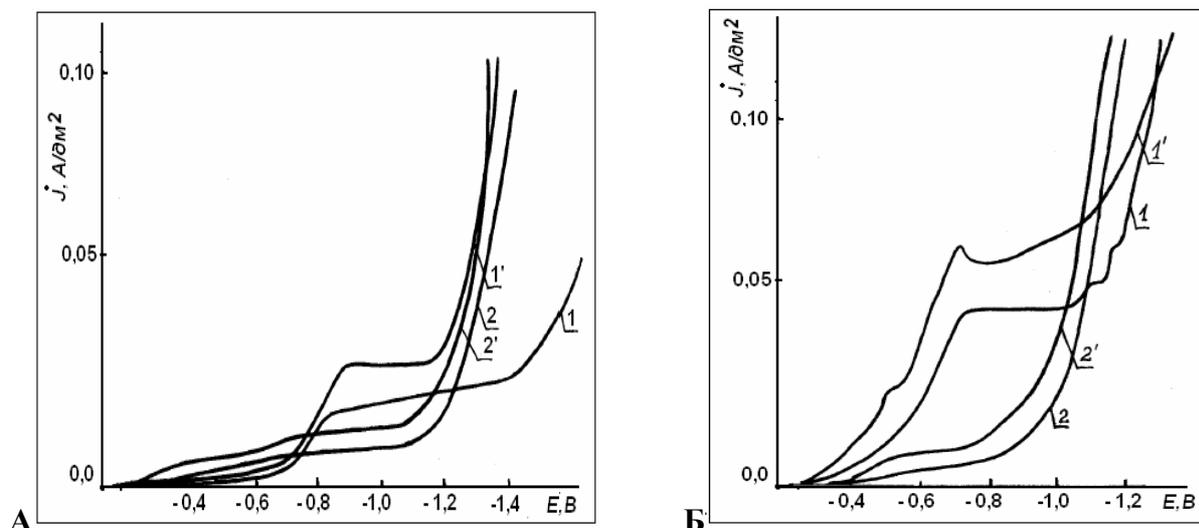


Рис.6. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые медного (А) и никелевого (Б) электродов в растворе, г/л: Cr(VI) – 0,01; Zn(II) – 0,01 при pH: 2,8 – 1, 1'; 6,3 – 2, 2', и скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1, 2 – 2; 1', 2' – 10.

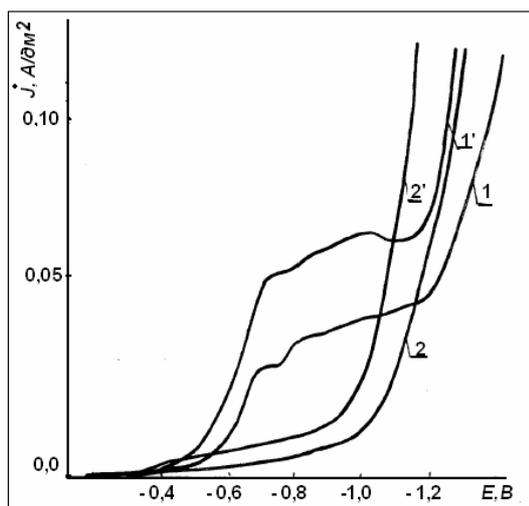


Рис.7. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые железного электрода в растворе, г/л: Cr(VI) – 0,01; Zn(II) – 0,01 при pH: 2,8 – 1, 1'; 6,3 – 2, 2', и скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1, 2 – 2; 1', 2' – 10.

не только до хрома (III), но и до хрома (II) [24], что приведет к росту предельного тока на втором участке ПДПК. Это подтверждается характером катодных ПДПК, снятых в растворе-аналоге на железном электроде (рис.8), которые имеют сложный ход в области второго предельного тока (наличие нескольких волн на кривых I и I'). Возможно, что такой результат связан со ступенчатым восстановлением соединений хрома (VI).

На хронопотенциограммах включения тока на никелевом электроде, снятых в указанном растворе-аналоге при плотностях тока 0,1; 1,0 и 2,5 А/дм² (рис.8А), интервалы «проскока» зайчика осциллографа близки между собой и скорее всего связаны с наличием образующейся оксидной пленки на поверхности электрода за счет окисления металла соединениями хрома (VI) в кислой и нейтральной средах. Нарастание величины $\Delta E_{ом}$ с ростом плотности тока соответствует теоретическим представлениям, отмеченным в методике определения омической составляющей поляризации.

В случае, когда донорами протонов являются ионы гидроксония (pH 2,8, кривые 1 и 1' на рис. 6Б и 7), предельный ток на втором участке катодных ПДПК, снятых в растворе-аналоге с pH 2,8, примерно вдвое выше, чем это имело место для медного электрода. Подтверждением этого вывода служат кривые 2 и 2' на этих рисунках, где величина предельного тока практически одинакова. В данных условиях, когда pH раствора в объеме составляет 6,3, а у поверхности электрода – и выше этого значения, изменяется природа доноров протонов, которыми становятся молекулы воды. Перенапряжение водорода достигает при этом максимального значения в области pH примерно 7 единиц.

Не исключено, что на значение предельного тока может влиять не только меньшее перенапряжение водорода на никеле и железе. В самом деле, присутствие в растворе-аналоге соединения цинка (II) в прикатодной поляризации электрода приведет к выделению на его поверхности цинка и перенапряжение водорода должно возрасти. Можно предполагать, что цинк при низких плотностях тока будет способствовать восстановлению хрома (VI)

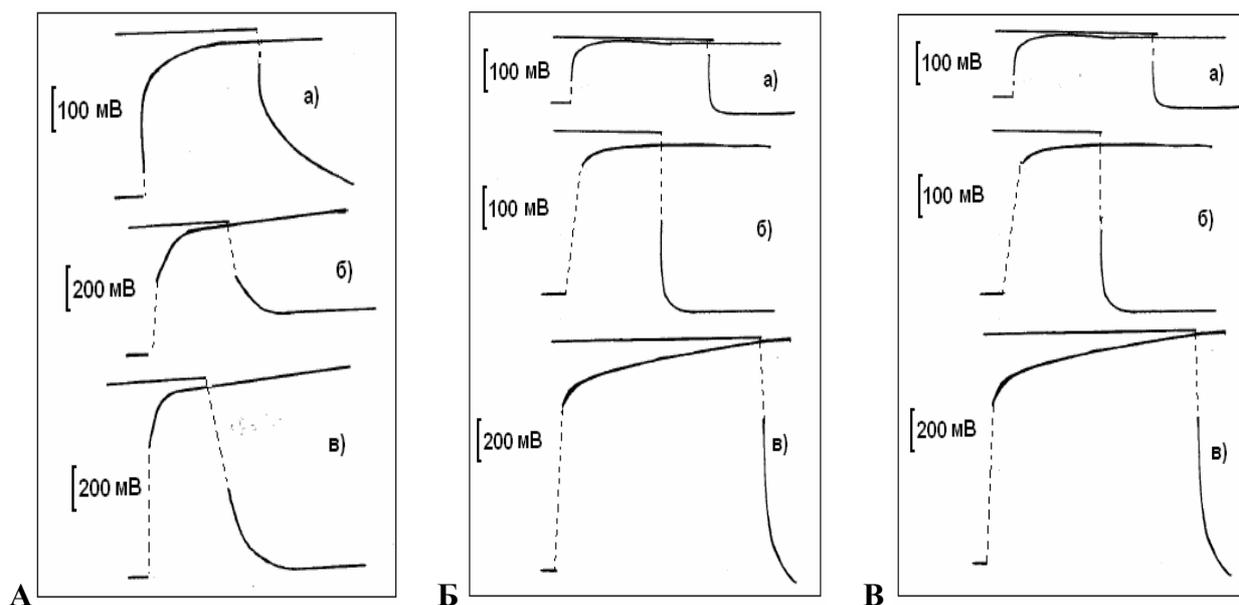


Рис.8. Хронопотенциграммы никелевого (А), железного (Б) и алюминиевого (В) электродов в растворе $\text{Cr(VI)} - 0,01$; $\text{Zn(II)} - 0,01$ при плотности тока, A/dm^2 : а - 0,1; б - 1,0; в - 2,5.

Анодные ПДПК, снятые на железном электроде (рис.9А), указывают на большую активность последнего в более кислом растворе (рН 2,8, кривые 1 и 1'), чем в щелочном (рН 6,3, кривые 2 и 2'). В последнем случае железный электрод пребывает сначала в пассивном состоянии. Это подтверждает высказанное выше соображение о влиянии пассивирования электродов в Cr-Zn-содержащих аналогах гальванических стоков.

Таким образом, на характер протекания анодных и катодных процессов, изученных ранее Я.М. Колотыркиным [8], существенно влияет пассивация электродной поверхности. Полученные результаты дают основание рекомендовать при электрокоагуляционном методе обезвреживания хром(VI)-цинк(II)-содержащих стоков абразивно-механическую зачистку поверхности железного и алюминиевого анодов с целью непрерывной её активации.

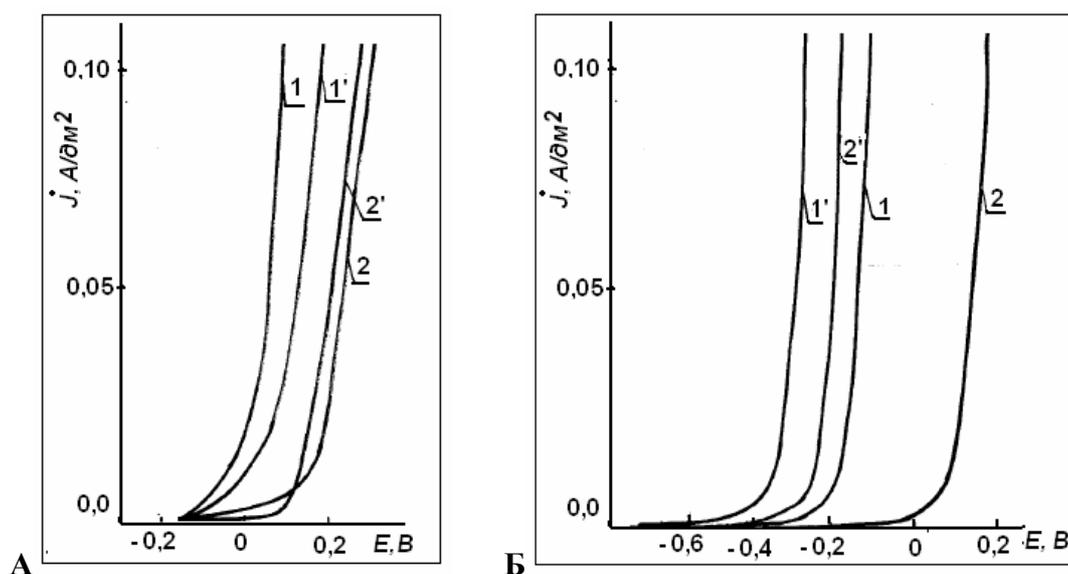


Рис.9. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые железного (А) и алюминиевого (Б) электродов в растворе, г/л: $\text{Cr(VI)} - 0,01$; $\text{Zn(II)} - 0,01$ при рН: 2,8 - 1, 1'; 6,3 - 2, 2', и скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1, 2 - 2; 1', 2' - 10.

Более четкая картина пассивирования анода в Cr–Zn-содержащих растворах наблюдается для алюминиевого электрода (рис.9Б). Как видим, начальный участок ПДПК, характеризующий пассивное состояние алюминиевого анода, имеет протяженность около 400 мВ. С ростом pH раствора кривая еще больше смещается в область более положительных значений (кривая 2, рис. 9Б), что представляется естественным с точки зрения образования пассивной пленки.

Моделирование Cr–Zn-содержащих стоков гальванических процессов, имеющих молекулярные и анионные азотсодержащие лиганды, проводили на растворах-аналогах, включающих ионы аммония. Стоки такого типа могут быть результатом комбинирования их в процессе производства и группирования.

На рис.10А приведены катодные ПДПК, снятые в указанном выше растворе-аналоге на медном электроде. В отличие от ПДПК, полученных в аналоге на стоке, не содержащем хлорида аммония (рис.7А), в его присутствии в кислых растворах (pH 2,8, кривые 1, 1' на рис.6) катодные ПДПК характеризуются втрое бóльшим значением предельного тока. Такой факт можно объяснить либо участием в качестве доноров протонов ионов NH_4^+ , либо их каталитическим влиянием на разряд ионов гидроксония из кислых растворов, либо, наконец, совокупным влиянием этих факторов.

Характер катодных ПДПК, снятых в рассматриваемом растворе-аналоге на никелевом электроде, иллюстрирует рис.10Б. От предыдущего случая полученные поляризационные кривые отличаются бóльшим наклоном начальных участков ПДПК, снятых в более кислом растворе (кривые 1 и 1' на рис.10Б). Такой характер кривых связан, вероятнее всего, с меньшим перенапряжением водорода на никелевом электроде по сравнению с медным электродом, а также с предпочтительной катодной реакцией выделения водорода перед восстановлением аквакомплексов цинка (II) из аналога с более низким значением pH, равным 2,8. В области потенциалов $\sim 0,8 \dots 1,2$ В ПДПК 1, 1', 2, 2' имеют аналогичный ход для никелевого катода при отсутствии и наличии ионов аммония. Однако участок предельного тока в последнем из указанных растворов-аналогов имеет более плавный ход, что может быть связано с процессами комплексообразования цинка (II) и хрома (III) с аммиаком.

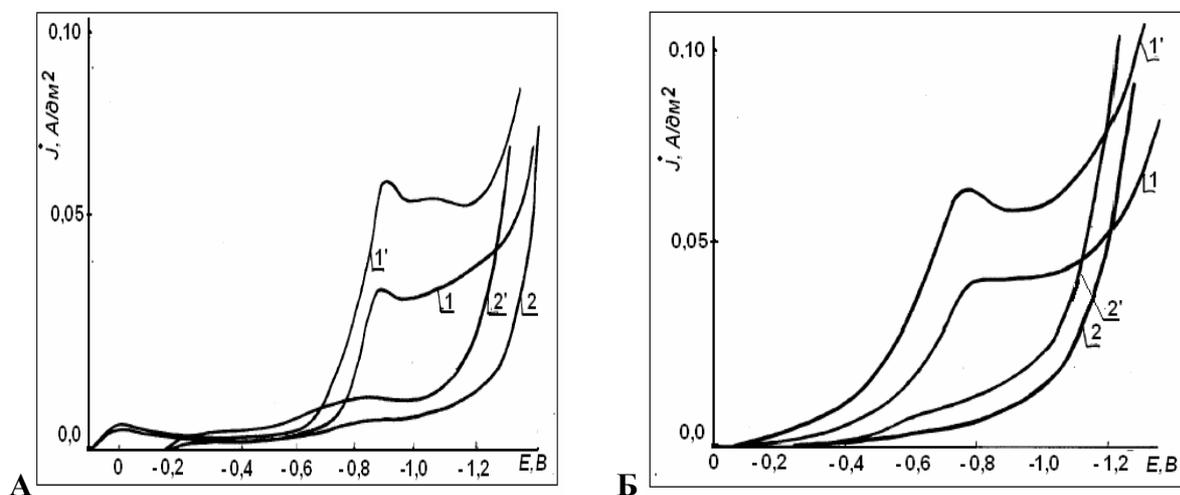


Рис.10. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые медного (А) и никелевого (Б) электродов в растворе, г/л: Cr(VI) – 0,01; Zn(II) – 0,01; NH_4^+ – 0,01 при pH: 2,8 – 1, 1'; 6,3 – 2, 2' и скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1, 2 – 2; 1', 2' – 10.

Хронопотенциограммы никелевого электрода в изучаемом растворе приведены на рис.11А. При этом следует отметить, что независимость невысвеченной части хронопотенциограмм включения тока никелевого электрода (рис.11А, крив. а), б) и в)) от плотности тока свидетельствует о недостаточной корректности полученной информации об омической составляющей поляризации, что связано, видимо, с влиянием хромат-ионов, окисляющих поверхность электрода.

Хронопотенциограммы включения-выключения поляризующего тока (рис.11В) подтверждают высказанное выше суждение о влиянии пассивирующей пленки на поверхность алюминиевого анода. Следует, однако, отметить, что недостаточная корректность относительно количественной стороны

ΔE_{om} , как и в предыдущих случаях, не столько дискредитирует используемый хронопотенциометрический метод для определения омической составляющей поляризации, сколько является дополнительным подтверждением сложной кинетики анодного и катодного процессов на поверхности электродов в окислительных средах.

Характер хронопотенциограмм включения и выключения тока, снятых на железном электроде в растворе-аналоге, содержащем ионы NH_4^+ (рис.11Б), достаточно корректно качественно характеризует величину омической составляющей поляризации, однако на ее численное значение (100...200мВ) опять-таки оказывает влияние пассивация электрода и другие факторы, чего нельзя сказать об алюминиевом электроде (рис.11В).

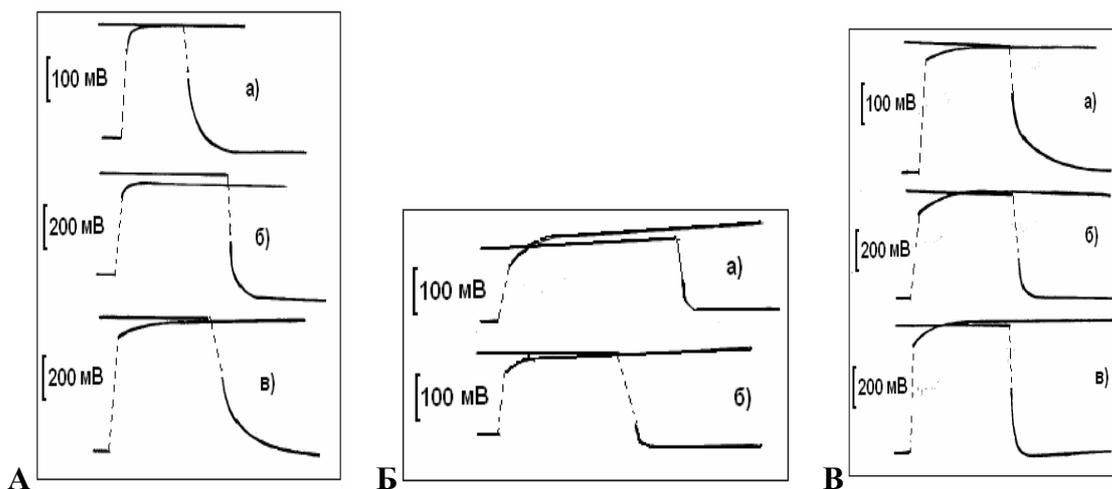


Рис.11. Хронопотенциограммы никелевого (А), железного (Б) и алюминиевого (В) электродов в растворе, г/л: Cr(VI) – 0,01; Zn(II) – 0,01, NH_4^+ - 0,01 при плотности тока, А/дм²: а – 0,1; б – 1,0; в – 2,5.

Рисунок 12 иллюстрирует катодные ПДПК, снятые в рассматриваемом выше растворе-аналоге на железном электроде. Они мало чем отличаются от поляризационных кривых для никелевого электрода, если не считать отсутствия на них спада тока на участке потенциалов $\sim -0,8$ В в более кислом растворе-аналоге (сравните кривые 1' на рис.10Б и 12) при быстром изменении потенциала (10 мВ/с).

Заключение

Полученные данные свидетельствуют о том, что электрохимический метод очистки воды от ионов тяжелых металлов может оказаться более эффективным, чем реагентный, поскольку оптимальным значением рН при его проведении является 4-6.

Такая возможность обусловлена двумя обстоятельствами:

1) катодным восстановлением различных комплексов цинка (акваформы следует также рассматривать в данном случае как комплекс цинка (II) в растворе-аналоге), что приводит к понижению концентрации соединений цинка в растворе-аналоге;

2) адсорбцией не связанных в гидроксиды и находящихся в растворе соединений цинка на гидроксидах железа (II), железа (III) или на гидроксидах алюминия (III), образующихся в результате электрохимического растворения металла на аноде.

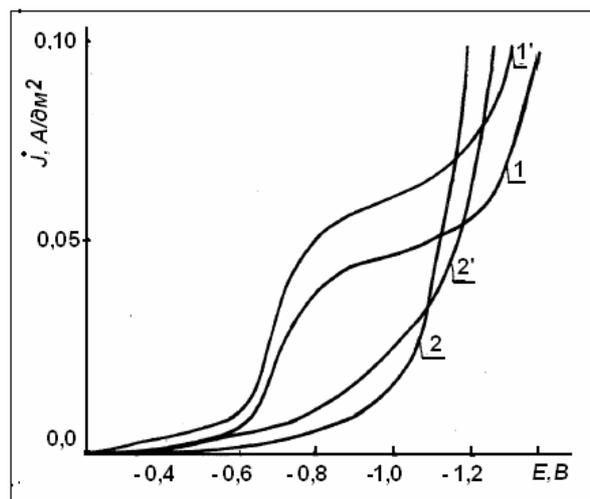


Рис.12. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые железного электрода в растворе, г/л: Cr(VI) – 0,01; Zn(II) – 0,01 NH_4^+ - 0,01 при рН: 2,8 – 1, 1'; 6,3 – 2, 2,' и скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1, 2 – 2; 1', 2' – 10.

Литература:

1. Филиппова А.Г. Электрохимическое легирование цинковых гальванических покрытий хромом: Дисс. канд. хим.наук. - Казань, 1989. - 167 с.
2. Нечаева Н.Е., Зосимович Д.П., Зорич Н.Ф. Состояние ионов хрома при электролизе хлорного хрома // Укр. хим.журнал. - 1971. - Т.37. - С.716-719.
3. Электроосаждение хрома из водных растворов солей трехвалентного хрома / Данилов Ф.И., Проценко В.С., Бутырина Т.У. и др.: Матер. конф. «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности». - М.: РХТИ им.Менделеева, 2001, с.30.
4. Электроосаждение хрома из электролитов на основе солей Cr (III) с сильными и слабыми лигандами / В.В. Кузнецов, А.И. Кодинцев, С.С. Виноградов, В.Н. Кудрявцев. - Там же, с.69.
5. Covaliova O., Covaliov V.V. The mechanism of waste water electrochemical purification of d-metals complex compounds / Self-purification processes in natural waters. - Chişinău, 1995, p.95-114.
6. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая химия. - Л: Химия. Ленинградское отделение, 1981. - 424 с.
7. Березина С.И., Воздвиженский Г.С. К вопросу об изменении кислотного катодного пространства при электроосаждении металлов // Ж.прикл.хим., - 1970. - Т. 24. - №8. - С.832-839.
8. Kolotirkin Ya.M. Role of Oxidizers in the Active Dissolution and Passivation of Metals // J.Electroan.Chem. - 1976. - V.69. - P.407-414.

Prezentat la 15.02.2008