

УДК 664.581:535.2

*Б.Б. Татыкаев, Г.В. Абрамова

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: Batuhan_tatykaew@mail.ru

Изучение восстановления хрома (VI) полисульфидом кальция спектрофотометрическим методом

В работе приведены результаты исследования восстановления $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+} водными растворами полисульфида кальция спектрофотометрическим методом. Концентрации $Cr_2O_7^{2-}$ были определены на основе спектра поглощения в диапазоне длин волн 350–372 нм. Показано изменение концентрации $Cr_2O_7^{2-}$ при его восстановлении полисульфидом кальция. Рассмотрено влияние pH среды на скорость восстановления $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+} : скорость восстановления шестивалентного хрома уменьшается с повышением pH. Полученные данные показывают, что утилизация $Cr_2O_7^{2-}$ в промышленном масштабе потенциально эффективна при pH реакционной системы равной 5.

Ключевые слова: полисульфид кальция, шестивалентный хром, оптическая плотность, спектрофотометрический метод.

B.B. Tatykaev, G.V. Abramova

Study of reduction of chromium (VI) by calcium polysulfide using spectrophotometric method

The paper represents the results of the study on reduction of $Cr_2O_7^{2-}$ to Cr^{3+} by aqueous solution of calcium polysulfide using spectrophotometric method. Concentrations of Cr (VI) were determined on the basis of the absorption spectrum at the wavelength range 350–372 nm. The change of the concentration of Cr (VI) during on reduction by calcium polysulfide has been shown. The influence of pH on the rate of reducing of Cr (VI) to Cr (III) was considered: the rate of reducing of hexavalent chromium decreases with increasing pH. The data obtained show that recycling Cr (VI) in industrial scale potentially effective at the pH = 5.

Keywords: calcium polysulfide, hexavalent chromium, optical density, spectrophotometric method.

Б.Б. Татыкаев, Г.В. Абрамова

Алтывалентті хромды кальций полисульфидімен тотықсыздандыруды спектрофотометриялық әдіспен зерттеу

Жұмыста кальций полисульфидінің сулы ерітіндісінің $Cr_2O_7^{2-}$ затын Cr^{3+} -ке дейін тотықсыздандыруын спектрофотометриялық әдіспен зерттеу нәтижелері ұсынылған. $Cr_2O_7^{2-}$ концентрациялары, толқын ұзындығы 350–372 нм аралықта спектр жұтынуы бойынша өлшенді. Сонымен қатар $Cr_2O_7^{2-}$ -ның концентрациялары 350–372 нм спектр жұтылу аумағында өлшенді. $Cr_2O_7^{2-}$ концентрациясының, кальций полисульфидімен тотықсыздандыру кезіндегі, өзгеруі көрсетілген. Қышқылдық ортаның $Cr_2O_7^{2-}$ -ның Cr^{3+} -ке дейін тотықсыздану жылдамдығына әсер етуі қарастырылды: алтывалентті хромның тотықсыздану жылдамдығы pH өлшемі артқан сайын азаяды. Зерттеу нәтижесінде алынған деректер $Cr_2O_7^{2-}$ -ді өндірістік аумақта залалсыздандыру үшін реакция ортасы pH=5-ке тең жағдайда тиімдірек болатындығын көрсетті.

Түйін сөздер: кальций полисульфид, алтывалентті хром, оптикалық тығыздық, спектрофотометриялық әдіс.

Введение

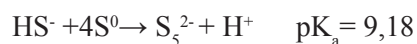
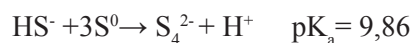
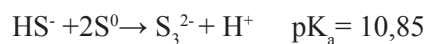
При промышленной добыче хрома возникают определенные экологические проблемы. Одной из экологических проблем является утилизация соединений Cr (VI), которые являются очень токсичными, и на данный момент решение этой проблемы является актуальным. Одно из

решений этого вопроса – восстановление Cr (VI) до Cr (III).

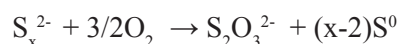
Цель нашей работы – изучение влияния водных растворов полисульфида кальция (ПК) на восстановление Cr (VI) до Cr (III).

Состав молекул полисульфидов изменчив и нестабилен в водных растворах. Молекулы полисульфида кальция с длинной цепью

устойчивы при высоких значениях pH (щелочная среда) [1] и распадаются на более короткие цепи при снижении pH. Ниже указаны значения pKa для приведенных уравнений [2]:



При доступе кислорода в водных растворах полисульфид кальция окисляется кислородом и превращается в тиосульфат.



Экспериментальная часть

Исходный стандартный раствор хрома Cr(VI) (2 мг/мл) готовили растворением в воде точной навески высушенного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ГОСТ 4220 – 75 марка «ХЧ»).

В качестве восстановителя был применен водный раствор полисульфида кальция с концентрацией 0,4 г/л.

Нами предложен новый высокоэффективный способ получения концентрированных водных растворов полисульфида кальция на основе серы, извести и сероводорода [3].

Спектры поглощения и оптическая плотность растворов были определены на спектрофотометре марки «СФ – 56».

Градуировочные графики построены для всех систем при оптимальных значениях pH. Все растворы подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера в диапазоне содержания хрома 7,5-40 мг/25 мл при двух максимумах светопоглощения [4].

В 10 мерных колб емкостью 25 мл вводили стандартные растворы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($1,15 \times 10^{-2}$ М), соляную кислоту (0,1 М) для создания необходимой кислотности (pH=5), затем добавляли раствор восстановителя и разбавляли водой до метки, через каждые три минуты снимали оптическую плотность каждого раствора. При измерении оптической плотности растворы отфильтровывали, так как в растворах параллельно с восстановлением $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образовывается сульфат кальция.

Результаты и обсуждение

Не смотря на то, что оптические характеристики и оптимальные условия для всех реагентов различаются, спектры светопоглощения во всех случаях идентичны. Соединения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и K_2CrO_4 имеют максимумы поглощения в области – 260-275 и 360-375 нм, соответственно. На рисунках 1-4 приведены спектры светопоглощения растворов соединений хрома и полисульфида кальция.

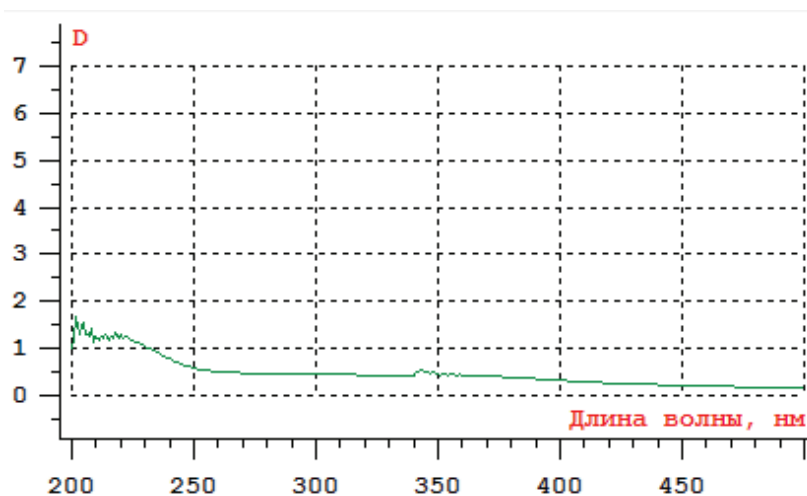


Рисунок 1 – Спектр поглощения водного раствора полисульфида кальция (0,4 г/л)

Из рисунка 1 видно, что в растворе полисульфида кальция интенсивность светопоглощения наблюдается в области 200-250 нм, а в диапазоне

250-500 нм отсутствуют ярко выраженные пики, что и позволяет проводить измерение концентрации Cr(VI) при вышеуказанной длине волны.

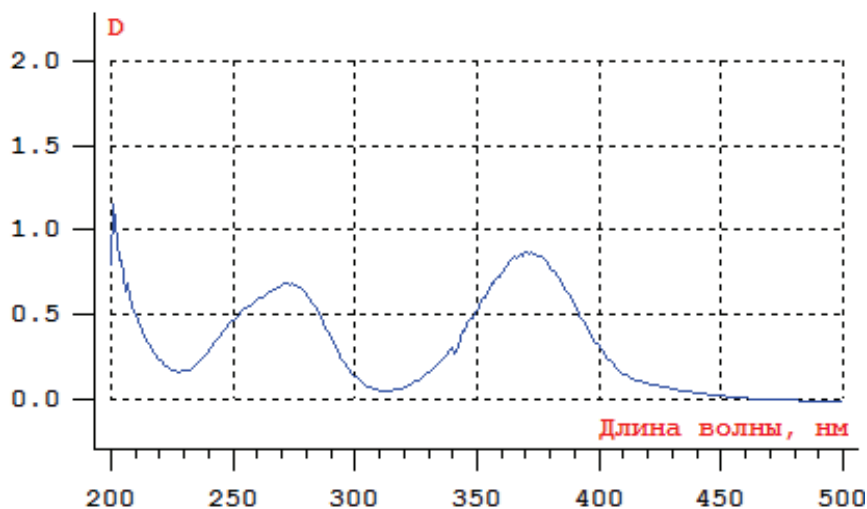


Рисунок 2 – Спектр поглощения $1,15 \times 10^{-2}$ М раствора K_2CrO_4

Максимумы светопоглощения Cr(VI), водных растворов K_2CrO_4 (рисунок 2) ярко выражены при длинах волн 272 и 372 нм. Но так как процесс восстановления Cr(VI) в нашем случае происходит в кислой среде, где CrO_4^{2-} превращается в $Cr_2O_7^{2-}$, то для количественного

измерения Cr(VI) целесообразно брать $K_2Cr_2O_7$ (молярные коэффициенты поглощения спектров Cr(VI) в CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ отличаются между собой [6]).

Спектр поглощения раствора $K_2Cr_2O_7$ приведен на рисунке 3.

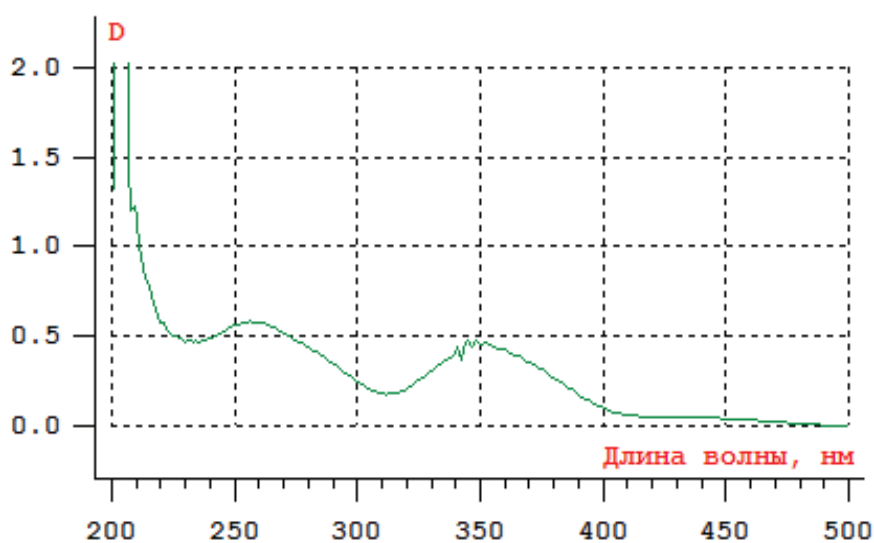


Рисунок 3 – Спектр поглощения $1,15 \times 10^{-2}$ М раствора $K_2Cr_2O_7$

Из рисунка 3 видно, что максимумы пиков оптической плотности водного раствора

$K_2Cr_2O_7$ наблюдаются при длине волны 262 и 352 нм.

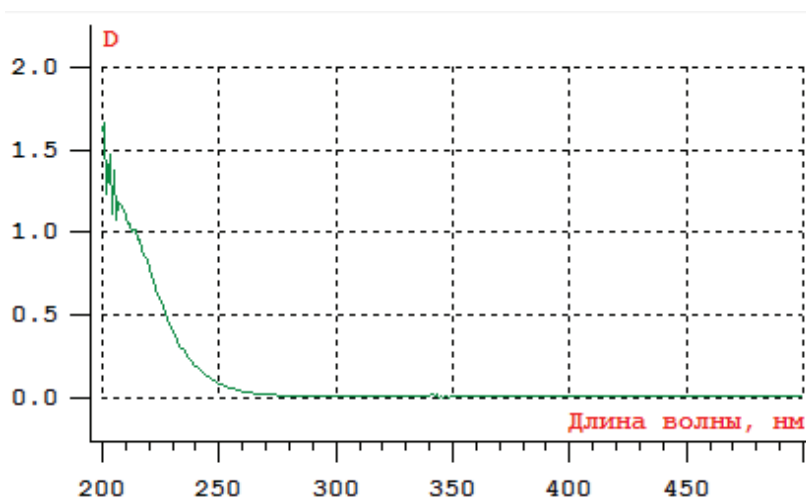


Рисунок 4 – Спектр поглощения $1,15 \times 10^{-2}$ М раствора $CrCl_3$

Продуктом восстановления $Cr(VI)$ является $Cr(III)$, высокая оптическая плотность которого находится в диапазоне 200-250 нм (рисунок 4).

Для того чтобы спектры поглощения реагентов и продуктов не перекрывались, измерения концентрации $Cr(VI)$ проводили, исходя из графиков 1, 3-4, при заданной длине волны 352 нм. Градировочный график для определения концентрации $Cr(VI)$ также был построен на

основе спектров поглощения стандартных растворов $K_2Cr_2O_7$ при 352 нм.

Растворы $Cr(VI)$ при длине волны 352 нм показывают высокую оптическую плотность; оптическая плотность растворов $Cr(III)$ при этой длине волны равна нулю, что и позволяет проводить количественный анализ $Cr(VI)$.

Результаты измерений концентрации $Cr(VI)$ в зависимости от времени приведены в таблице 1 и на рисунке 5.

Таблица 1 – Изменение концентрации $Cr(VI)$ в зависимости от времени

| № раствора | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------------------------------|---|-----|-----|------|------|------|------|------|-------|-------|
| Время измерения, мин. | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 | 18 | 21 | 24 | 27 |
| Концентрация $Cr(VI)$ в р-ре, г/л | 2 | 0,4 | 0,2 | 0,12 | 0,08 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,003 | 0,001 |

Из данных таблицы и рисунка 5 следует, что в кислой среде полисульфид кальция в течение 20 минут практически полностью восстанавливает $Cr(VI)$ в растворе до $Cr(III)$. Другие восстановители, например, как Na_2SO_3 , восстанавливают шестивалентный хром

до трехвалентного хрома в течение часа [5]. Кроме того, этот процесс требует нагревания реакционной системы до $80^\circ C$. Восстановление шестивалентного хрома полисульфидом кальция не требует нагревания.

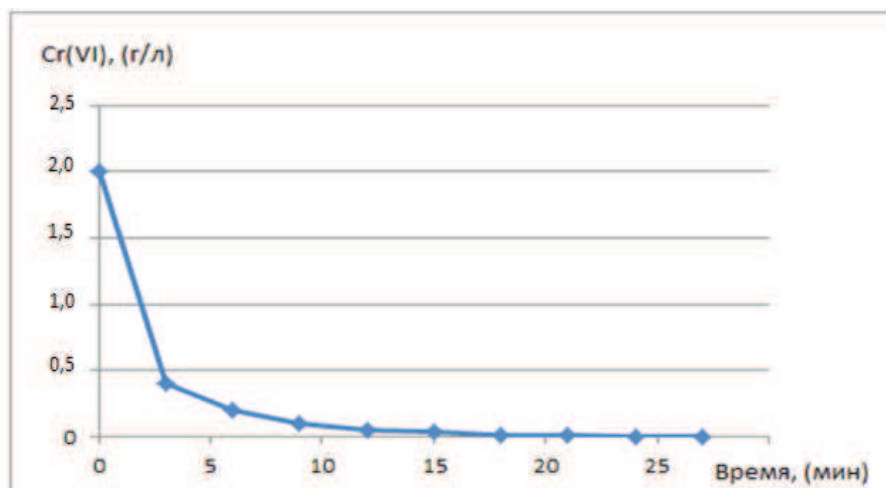
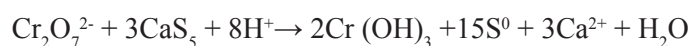


Рисунок 5 – Изменение концентрации Cr (VI) во времени при восстановлении ПК

Полуреакцию между Cr (VI) и ПК можно представить в виде:



Отсюда можно сделать вывод, что скорость восстановления шестивалентного хрома увеличивается с уменьшением pH. Но процесс восстановления был проведен при pH реакционной системы, равной 5. Такая слабая кислая среда была выбрана с целью предложить этот метод (восстановление Cr (VI) до Cr (III)) к применению в промышленном масштабе, так как дополнительное количество кислоты может привести к другим экологическим проблемам.

Заключение

В работе показано, что полное восстано-

вление Cr (VI) до Cr (III) полисульфидом кальция происходит в течение 25 минут. Использование ПК для восстановления Cr (VI) до Cr (III) обусловлено дешевизной и доступностью исходных материалов (природный кальцит, отходы нефтепереработки) при его получении.

Экспериментальные данные показали троекратную эффективность использования водного раствора ПК по времени, для утилизации отходов содержащих ионы Cr (VI), по сравнению с ныне используемым раствором сульфита натрия.

Литература

- 1 Gun J., Modestov A., Kamyshny A., Ryzkov D., Gitis V., Goifman A. Elektrospray ionization mass spectrometric analysis of aqueous polysulfide solutions // *Microchimica Acta*. – 2004. – Vol. 7. – № 3-4. – P. 229 – 237.
- 2 Chen K., Morris C. Kinetics of oxidation of aqueous sulphide by O_2 // *Environ Sci. Technol.* – 1972. – Vol. 6, № 4. – P. 529-537.
- 3 Татыкаев Б.Б., Абрамова Г.В. Многофункциональность полисульфида кальция // Международная конференция студентов и молодых ученых: «Мир науки», тезисы докладов. – Алматы, 2012. – С. 134-137.
- 4 Иванов В.М., Щербакова Я.И., Фигуровская В.Н. Оптические и светометрические характеристики растворов аналитических форм сульфата, хлорида, формиата и ацетата хрома(III). // *Вестник московского университета. Серия химическая*. – 2011. – Т. 52, № 6. – С. 413-418.
- 5 Гошу Й.В., Царев Ю.В., Костров В.В. Исследование процесса восстановления хрома (VI) при очистке модельной сточной воды // Научно-практические конференции: «Экологические проблемы Ивановской области», тезисы докладов. – г. Иваново, ИГХТУ, 2005. – С. 31-32.

References

- 1 Gun J., Modestov A., Kamyshny A., Ryzkov D., Gitis V., Goifman A. Elektrospray ionization mass spectrometric analysis of aqueous polysulfide solutions // *Microchimica Acta*. – 2004. – Vol. 7. – № 3-4. – P. 229 – 237.

-
- 2 Chen K., Morris C. Kinetics of oxidation of aqueous sulphide by O_2 // Environ Sci. Technol. – 1972. – Vol. 6. – № 4. – P. 529-537.
 - 3 Tatykaev B.B., Abramov G.V. The Multifunctionality of calcium polysulfide // Abstracts of International scientific conference of students and young scientists: "World of Science". – Almaty, 2012. – P. 134-137. (in Russian)
 - 4 Ivanov V.M., Shcherbakov Y.I., Figurovskaya V.N. Optical characteristics of solutions analytical forms sulphate, chloride and acetate chromium (III). // Bulletin Moscow University. Chemical series. – 2011. – Vol. 52. – № 6. – P. 413-418. (in Russian)
 - 5 Gosh J.W., Tsarev Y.V., Kostrov V.V. Study the recovery of chromium (VI) in wastewater treatment model // Scientific-practical conference «Ecological problems of the Ivanovo region» abstracts. – Ivanovo, ISUCT, 2005. – P. 31-32. (in Russian)