

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ Cr(VI) ΠΡΟΣ Cr(III) ΑΠΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗΝ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Ι. Μηντσούλη^{1,*}, Ε. Κόκκινος, Α. Ζουμπούλης, Σ. Σωτηρόπουλος

¹Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

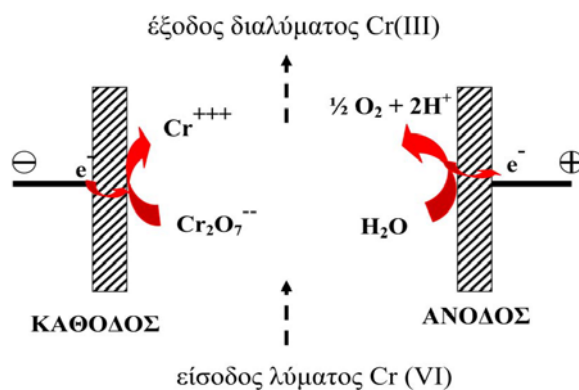
(*mtioanna@chem.auth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο ευρύτερο πλαίσιο της αξιοποίησης αποβλήτων και πιο συγκεκριμένα της ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης βαρέων μετάλλων, στην παρούσα εργασία επιχειρείται ηλεκτροχημική αναγωγή Cr(VI) προς Cr(III) από βυρσοδεψικά απόβλητα για να παραληφθεί καθαρό διάλυμα τρισθενούς χρωμίου για την επαναχρησιμοποίησή του στη βυρσοδεψική κατεργασία. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε ασυνεχή αντιδραστήρα υπό σταθερό ρεύμα. Στην κάθοδο χρησιμοποιείται πορώδης υαλώδης άνθρακας και στην άνοδο επιπλατινωμένο τιτάνιο. Αλλαγή του χρώματος του διαλύματος σηματοδοτεί το τέλος της διαδικασίας και η μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου προσδιορίζεται φωτομετρικά.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το βυρσοδεψικό απόβλητο, όπως συλλέχθηκε από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (ΜΕΑ) που βρίσκεται στην Βιομηχανική Περιοχή Θεσσαλονίκης (ΒΙΠΕΘ) κοντά στην πόλη της Σίνδου, αλέθηκε και κοσκινίστηκε σε κοκκομετρίες <0,5, 1-2 και <2 mm με σκοπό την επίτευξη ομοιογένειας στο δείγμα. Μέρος αυτού επεξεργάστηκε θερμικά παρουσία αέρα, στο εύρος 400-750 °C, ώστε να προκύψει η αντίστοιχη τέφρα. Το βυρσοδεψικό απόβλητο και η τέφρα του στις διάφορες θερμοκρασίες χαρακτηρίστηκε χημικά εφαρμόζοντας πρωτόκολλα διεθνών οργανισμών. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκε η ποσοστιαία σύσταση σε υγρασία, μέταλλα, οργανική και ανόργανη ύλη. Επίσης έγινε ποιοτικός έλεγχος των δειγμάτων, έπειτα από πρότυπη έκπλυση, αναφορικά με το pH και το πλήθος των ιόντων τους. Στα πλαίσια του χημικού χαρακτηρισμού έμφαση δόθηκε στον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του βυρσοδεψικού αποβλήτου και της αντίστοιχης τέφρας σε χρώμιο και ιδιαίτερα στο σθένος του μετάλλου. Προέκυψαν υψηλά επίπεδα Cr(III) και Cr(VI). Σκοπός είναι να παραληφθεί καθαρό διάλυμα τρισθενούς χρωμίου για την επαναχρησιμοποίησή του στη βυρσοδεψική κατεργασία μετά την ηλεκτροχημική αναγωγή του συνυπάρχοντος-σχηματισθέντος Cr(VI) στην πρώτη περίπτωση και του ανακτηθέντος Cr(VI) στη δεύτερη. Για την ηλεκτροχημική αναγωγή χρησιμοποιείται μια κυψέλη στην οποία εισέρχεται Cr(VI) και εξέρχεται Cr(III) όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 1:



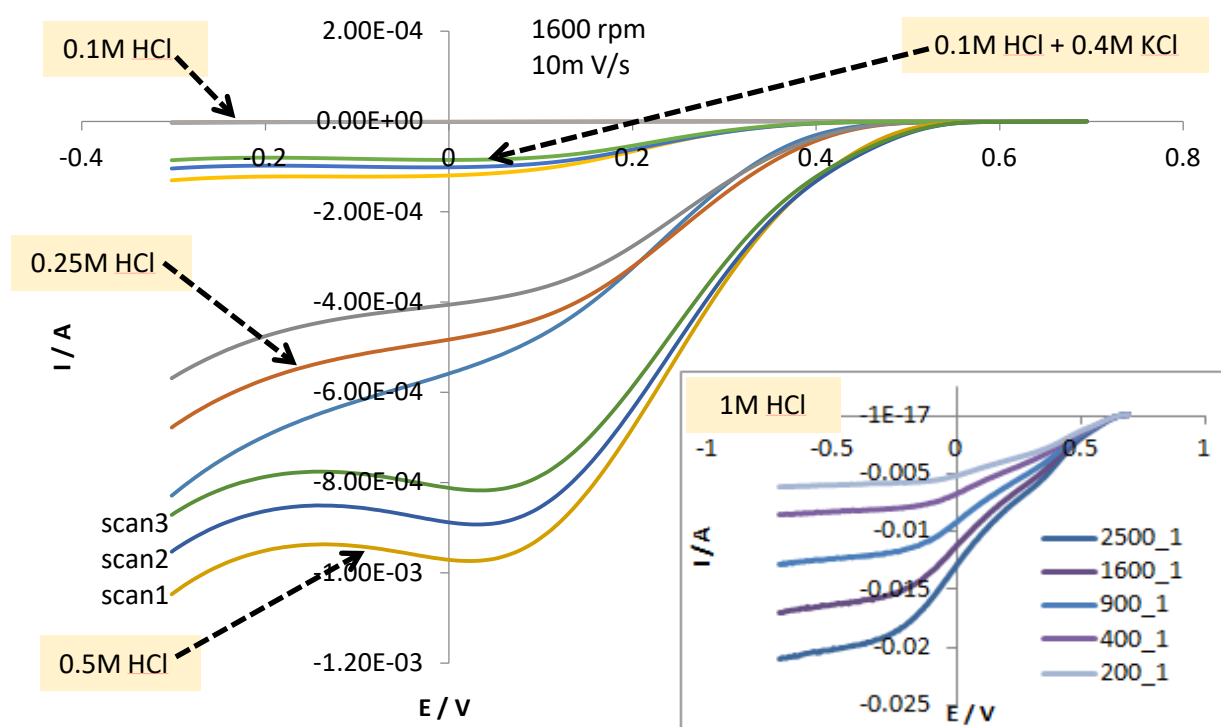
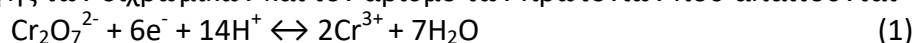
Σχήμα 1: Απεικόνιση της διάταξης της κυψέλης αναγωγής του Cr(VI)

Στο πλαίσιο του προσδιορισμού των βέλτιστων συνθηκών για τη λειτουργία της κυψέλης, οι επιμέρους στόχοι είναι: α) ο προσδιορισμός της κατάλληλης οξύτητας, β) η επιλογή των υλικών

που θα αποτελέσουν την κάθοδο και την άνοδο, γ) ο προσδιορισμός της κατάλληλης πυκνότητας ρεύματος και τέλος η εφαρμογή των παραπάνω για την μετατροπή Cr(VI) από δείγμα αποβλήτου.

ΟΞΥΤΗΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Για τον προσδιορισμό της κατάλληλης οξύτητας αρχικά μελετήθηκε η ηλεκτροχημική αναγωγή διαλύματος παρόμοιας σύστασης με το απόβλητο, πιο συγκεκριμένα 0,05M K₂Cr₂O₇, σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου (RDE) υαλώδους άνθρακα (GC) χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη διάλυμα HCl σε διάφορες συγκεντρώσεις. Ενδεικτικές καμπύλες ρεύματος-δυναμικού, αντιπροσωπευτικές της ταχύτητας της ηλεκτροδιακής δράσης, δίνονται στο Σχήμα 2 από όπου προκύπτει ότι σε διάλυμα 0.05M K₂Cr₂O₇ και 0.1M HCl λαμβάνονται σχεδόν μηδενικά ρεύματα. Η προσθήκη χλωριόντων (0.1M HCl + 0.4M KCl) ελάχιστα τα επηρεάζει. Αυξάνοντας την οξύτητα του διαλύματος, 0.25M και 0.5M, αυξάνονται και τα ρεύματα, όμως οι τιμές παραμένουν χαμηλές και μη επαναλήψιμες. Αντίθετα με τα παραπάνω, όταν χρησιμοποιείται διάλυμα 1M HCl λαμβάνονται οι καμπύλες ρεύματος-δυναμικού που φαίνονται στο ένθετο του Σχήματος 2 και ο συντελεστής διάχυσης που υπολογίζεται εφαρμόζοντας την Koutechy-Levich είναι $D \approx 1.13 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία^[1]. Η κατάλληλη οξύτητα που προκύπτει συμφωνεί με βάση την αντίδραση αναγωγής των διχρωμικών και τον αριθμό των πρωτονίων που απαιτούνται



Σχήμα 2: Ενδεικτικές καμπύλες ρεύματος – δυναμικού για την αναγωγή του Cr(VI) σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου υαλώδους άνθρακα σε διαλύματα HCl και 0.05M K₂Cr₂O₇ με ταχύτητα σάρωσης 10mVs⁻¹ και ταχύτητα περιστροφής 1600rpm. Ένθετο: Καμπύλες ρεύματος – δυναμικού για την αναγωγή του Cr(VI) σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου υαλώδους άνθρακα σε διάλυμα 1M HCl και 0.05M K₂Cr₂O₇ με ταχύτητα σάρωσης 10 mVs⁻¹ σε διάφορες ταχύτητες περιστροφής

ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΚΑΘΟΔΟΥ ΚΑΙ ΑΝΟΔΟΥ

Ο πορώδης υαλώδης άνθρακας (RVC) θα αποτελέσει το υλικό για την κάθοδο της κυψέλης καθώς παρουσιάζει αυξημένα ρεύματα-μετατροπή του Cr(VI) λόγω της μεγάλης επιφάνειας και της ενισχυμένης-τυρβώδους ροής μέσα από τον όγκο του. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε το ηλεκτρόδιο διαστάσεων 5cm x 3.3cm x 0.4cm που εικονίζεται στο Σχήμα 3α. Η άνοδος χρειάζεται να είναι σταθερή στις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος και να διευκολύνει την αντίδραση

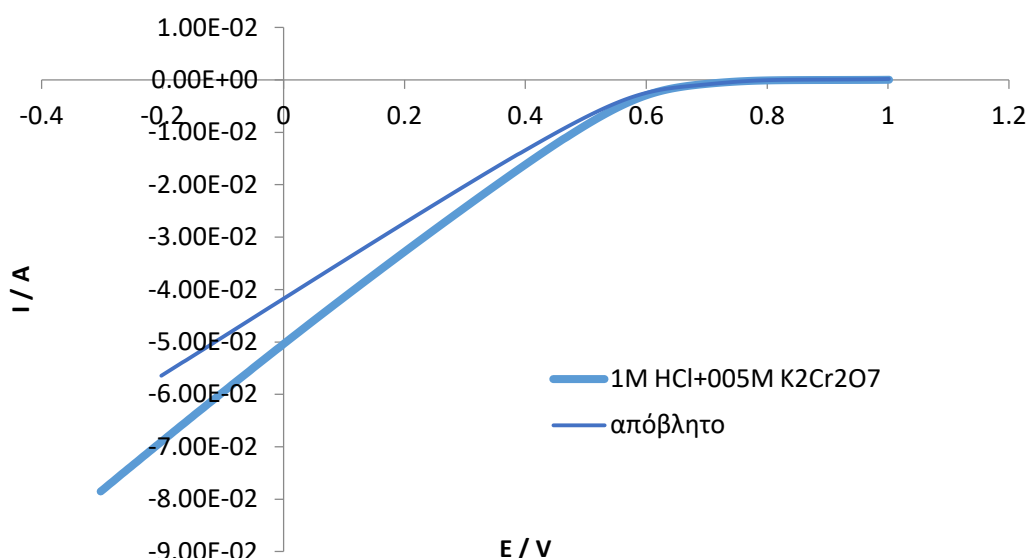
έκλυσης του οξυγόνου που συμβαίνει στην επιφάνειά της. Έτσι παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της γαλβανικής απόθεσης^[2] (Σχήμα 3γ) από διάλυμα $5 \times 10^{-4} \text{M PtCl}_6^{2-}$ ένα ηλεκτρόδιο Pt(Ti) με διαστάσεις $6 \text{cm} \times 3.4 \text{cm}$ που εικονίζεται στο Σχήμα 3β.



Σχήμα 3: Φωτογραφία α) ηλεκτροδίου RVC, β) ηλεκτροδίου Pt(Ti) και γ) γαλβανικής απόθεσης

ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

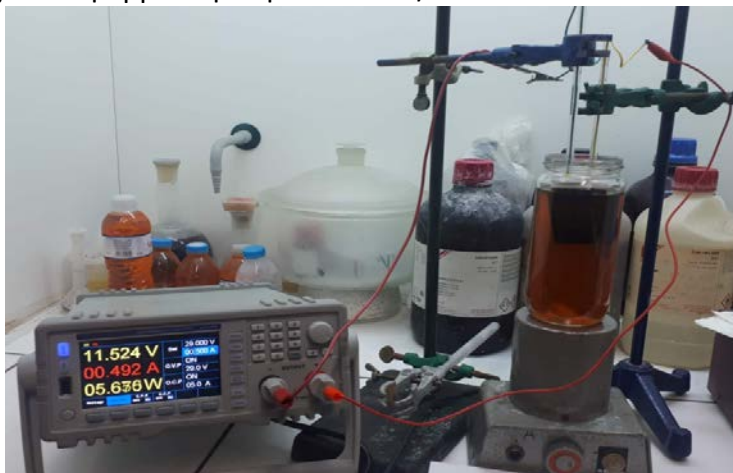
Είναι σκόπιμο να γίνουν κάποια προκαταρκτικά πειράματα για τον προσδιορισμό της πυκνότητας ρεύματος η οποία θα χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του Cr(VI) από το απόβλητο. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκε ένα μικρό δοκίμιο RVC διαστάσεων $\sim 1.7 \text{cm} \times 0.6 \text{cm} \times 0.5 \text{cm}$, δηλαδή συνολικού όγκου $\sim 0.5 \text{cm}^3$. Στο σχήμα 4 δίνονται οι καμπύλες ρεύματος – δυναμικού για την αναγωγή του Cr(VI) σε διάλυμα $1 \text{M HCl} + 0.05 \text{M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και απόβλητο από όπου προκύπτει ότι το εργαστηριακό διάλυμα και το πραγματικό απόβλητο εμφανίζουν παραπλήσια ρεύματα. Τα ρεύματα υποδηλώνουν ικανοποιητική αναγωγή του χρωμίου σε μια περιοχή δυναμικών που κυμαίνεται από $0,2 \text{V} - (-0,2 \text{V})$. Οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος για τη διεξαγωγή της αναγωγής του χρωμίου στο απόβλητο κυμαίνονται από $0,06 \text{A/cm}^3 - 0,12 \text{A/cm}^3$.



Σχήμα 4: Καμπύλες ρεύματος – δυναμικού για την αναγωγή του Cr(VI) σε στατικό ηλεκτρόδιο πορώδους υαλώδους άνθρακα σε διάλυμα $1 \text{M HCl} + 0.05 \text{M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και σε απόβλητο με ταχύτητα σάρωσης 20mVs^{-1}

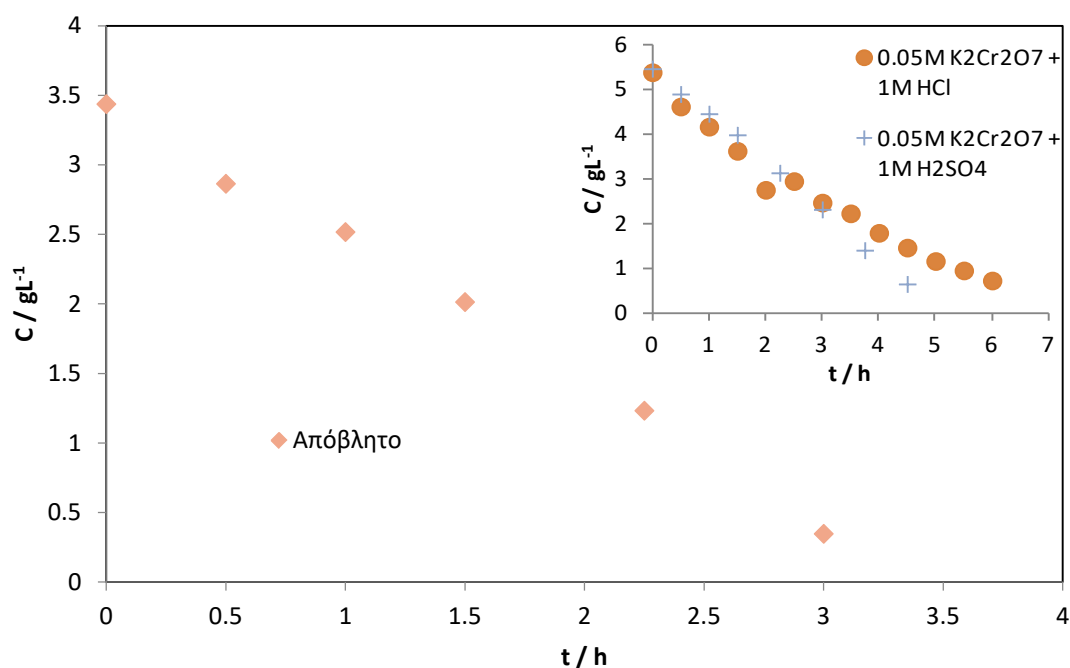
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ Cr(VI) ΣΕ Cr(III)

Η μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III) πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα ασυνεχούς ροής. Η πειραματική διάταξη που περιλαμβάνει ένα δοχείο χωρητικότητας 400ml στο οποίο τοποθετείται το απόβλητο και μια πηγή συνεχούς ρεύματος εικονίζεται στο σχήμα 5. Ως κάθοδος, όπου λαμβάνει χώρα η αναγωγή του χρωμίου, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο RVC και ως άνοδος, όπου λαμβάνει χώρα η έκλυση οξυγόνου, το ηλεκτρόδιο Pt(Ti) όπως αναφέρθηκαν παραπάνω. Η πυκνότητα ρεύματος που εφαρμόστηκε ήταν $0.075\text{A}/\text{cm}^3$.



Σχήμα 5: Πειραματική διάταξη για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου

Πριν την αναγωγή του Cr(VI) από διάλυμα αποβλήτου, πραγματοποιήθηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες προκαταρκτικά πειράματα σε διάλυμα $0.05\text{M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1\text{M HCl}$ και σε διάλυμα $0.05\text{M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου προσδιορίστηκε φωτομετρικά^[3]. Στο σχήμα 6 δίνεται η πτώση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου με το χρόνο στο απόβλητο ($\text{Cr(VI)} + 1\text{N H}_2\text{SO}_4$) και στα δοκιμαστικά πειράματα (ένθετο). Σε όλες τις περιπτώσεις το Cr(VI) φαίνεται να ανάγεται πλήρως. Από τα προκαταρκτικά πειράματα προκύπτει ότι απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος όταν χρησιμοποιείται HCl αντί H_2SO_4 . Για το ίδιο οξύ ο χρόνος που απαιτείται είναι ανάλογος με την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος.



Σχήμα 6: Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου με το χρόνο στο απόβλητο. Ένθετο: διαλύματα $0.05\text{M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1\text{M HCl}$ και $0.05\text{M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας, προκύπτει ότι:

- Πολύ όξινα διαλύματα απαιτούνται για την ηλεκτροχημική αναγωγή του Cr(VI).
- Ο πορώδης υαλώδης άνθρακας είναι κατάλληλο υλικό για την κάθοδο.
- Παρασκευάστηκε σταθερή άνοδος Pt(Ti) με γαλβανική απόθεση.
- Είναι επιτυχής η μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III) στο απόβλητο.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης «Invalor: Ερευνητική υποδομή για την αξιοποίηση αποβλήτων και Αειφόρου Διαχείρισης Φυσικών πόρων» (MIS 5002495) που εντάσσεται στη Δράση «Ενίσχυση των Υποδομών Έρευνας και Καινοτομίας» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» στο πλαίσιο του ΕΣΠΑ 2014-2020, με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] V. Vacek, V. Rod. Collection Czechoslovak Chem. Commun. 51 (1986) 1403-1406.
- [2] A. Papaderakis, I. Mintsouli, J. Georgieva, S. Sotiropoulos. Catalysts 7(3) (2017) 80.
- [3] METHOD 7196A, CHROMIUM, HEXAVALENT (COLORIMETRIC)