

*Божанова Е.С.
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина)*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ХРОМА(III) ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Наведені результати експериментальних досліджень впливу параметрів проведення електродних процесів на вилучення хрому з мало-концентрованих розчинів з використанням вольтамперометричних методів. Розглянутий вплив деяких факторів на величину аналітичного сигналу при інверсійній вольтамперометрії хрому.

Ключові слова: амальгамний метод, інверсійна вольтамперометрія, амальгамні електроди обмеженого об'єму, розряд-іонізація, переробка металовмісних відходів, електрохімічне концентрування.

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния параметров проведения электродных процессов на извлечение хрома из малоконцентрированных растворов с использованием вольтамперометрических методов. Рассмотрено влияние некоторых факторов на величину аналитического сигнала при инверсионной вольтамперометрии хрома.

Ключевые слова: амальгамный метод, инверсионная вольтамперометрия, амальгамные электроды ограниченного объема, разряд-ионизация, переработка металлосодержащих отходов, электрохимическое концентрирование.

Постановка проблемы в общем виде. Эффективная переработка отходов черной металлургии, содержание цветных металлов в которых постоянно увеличивается за счет повышения их количества в металлоломе, остается актуальной проблемой. Данная работа является частью исследований, которые проводятся для оценки возможности электрохимического концентрирования некоторых металлов из сильно разбавленных растворов при переработке отходов.

Анализ последних достижений и публикаций. На территории Донецкой области находятся 7 металлургических предприятий, которые генерируют более 14 млн т/год шлаков доменного и сталеплавильного производств, т.е. почти 50% промышленных отходов, образующихся на территории Украины. В шламонакопителях заводов Донбасса отмечены

промышленные концентрации 13 полезных элементов, среди них наиболее часто встречаются марганец, кадмий, хром [1].

При выщелачивании отходов металлургической промышленности образуются растворы, содержащие целый набор различных ионов, многие из которых находятся в небольших количествах. Одним из наиболее надежных способов извлечения конкретных металлов из таких растворов является их электрохимическое концентрирование на амальгамных электродах. Преимущества амальгамного метода описаны в работах [2, 3].

Для исследования процессов извлечения металлов из растворов целесообразно использовать инверсионную вольтамперометрию (ИВА), которая, в зависимости от условий проведения процесса, позволяет извлекать металлы из многокомпонентных систем методом электрохимического концентрирования.

Важную роль в этих процессах играют условия проведения электрохимического накопления конкретного металла и его растворения из амальгамы. Высокие коэффициенты диффузии выделяемых компонентов в ртути позволяют применять значительные плотности тока [4]. А использование электрохимических характеристик металлов и подбор соответствующих параметров их электрохимического концентрирования дают возможность добиться строгой последовательности восстановления и/или окисления этих металлов на амальгамных электродах.

В аналитической электрохимии при использовании вольтамперометрических методов, а также при амальгамном электрохимическом извлечении некоторых ценных компонентов из отходов важной является стадия растворения амальгамы. Математическое моделирование электродных процессов в ИВА позволило выявить ряд закономерностей влияния различных физико-химических факторов на процессы накопления металла в амальгамных электродах ограниченного объема, а также условия последующего окисления металла амальгамы и перевод его в раствор (процессы разряда-ионизации). Однако, пока такие исследования проводились только для нескольких тяжелых металлов: Zn, Pb, Cd [5].

Большие возможности прикладной электрохимии требуют более систематического исследования возникающих вопросов для других объектов (металлов), а также выяснения механизма электродных процессов с использованием ИВА.

Математическое моделирование электродных процессов в системах с амальгамными электродами ограниченного объема выполнено в исследованиях [5]. В частности, была установлена зависимость силы тока при электрохимическом окислении металла от концентрации металла в амальгаме, начального потенциала и скорости развертки потенциала.

Вопросы осаждения металлов из сильно разбавленных растворов и выделения следовых количеств заданных компонентов в ИВА подробно рассмотрены в работе [6].

В зависимости от свойств рассматриваемой системы процесс электрохимического осаждения может контролироваться скоростью массопереноса ионов металла к поверхности электрода, скоростью переноса заряда, скоростью распределения восстановленного металла в ртути.

Обычно скорость переноса заряда значительно превосходит скорость массопереноса электроактивного вещества. Накопление вещества в амальгаме целесообразно проводить при постоянном значении потенциала. Поэтому, как правило, выбирают потенциал, который соответствует величине предельного тока осаждаемого вещества в перемешиваемом растворе. Если в условиях опыта электролиз длится недолго, например, при анализе образца, и концентрация осаждаемого вещества уменьшается незначительно, то предельный ток можно считать постоянным на протяжении всего электролиза. Тогда концентрацию осажденного металла в ртутной пленке (C_{Hg}) можно определить из соотношения:

$$C_{Hg} = \frac{I_l \tau}{A n F l}, \quad (1)$$

где I_l – предельный ток; τ – время электролиза; n – количество электронов, принимающих участие в электродном процессе; F – число Фарадея; A – поверхность ртутной пленки на электроде; l – толщина пленки.

Для высокой степени извлечения осаждаемого вещества время электролиза удлиняется, при этом предельный ток изменяется со временем, тогда массу m осажденного вещества с молекулярной массой M можно оценить по соотношению:

$$m = \frac{\int_0^{\tau} I_l M dt}{n F}, \quad (2)$$

если известна зависимость I_l от τ .

Эффективность накопления электроактивного вещества в ртути по формулам (1) и (2) можно оценить, исходя из предположения о равномерном распределении осажденного вещества в объеме ртути. Но такая ситуация возникает через определенное время после прекращения электролиза (электролитический ток равен нулю). Поэтому необходима стадия успокоения. Точное распределение накапливаемого вещества в объ-

еме ртути можно получить при решении уравнения второго закона Фика для потока восстановленного вещества в ртути. Решение этого уравнения для различных типов ртутных электродов приведено в работе [6]. Так, для плоских ртутно-пленочных электродов было установлено, что накопленное вещество в ртути распределяется равномерно в течение 2 с.

Наиболее важными факторами, влияющими на образование амальгам, являются состав электролита и условия проведения электролиза, в первую очередь, потенциал электрода при электролизе. Определяющей характеристикой образования амальгамы определенного металла является его растворимость в ртути. Переходные металлы IV и более высоких групп периодической системы малорастворимы в ртути. В частности, растворимость хрома в ртути при 25°C составляет $6,2 \cdot 10^{-7}$ атомных % [7]. Наиболее сильно взаимодействуют с ртутью металлы с незанятой d-орбиталью, а металлы с полностью занятой d-орбиталью с ртутью практически не взаимодействуют [8].

Электронная конфигурация хрома отклоняется от правила (n+1), где n – главное квантовое число и l – побочное квантовое число. В соответствии с этим правилом электронная конфигурация хрома должна иметь вид $[\text{Ar}]3d^44s^2$, где [Ar] – электронная конфигурация аргона. Однако, реальная конфигурация хрома выглядит так $[\text{Ar}]3d^54s^1$. Возможно эффектом «провала» электрона объясняется повышенная энергетическая устойчивость хрома и его низкая растворимость в ртути. Повышенной энергетической устойчивостью обладают атомы, которые имеют электронную конфигурацию с d-подуровнем, заполненным ровно наполовину (у хрома на d-подуровне 5 электронов).

Кинетика образования гомогенных амальгам подчиняется обычным закономерностям электрохимического процесса. Если металл малорастворим, как в случае хрома, то при большом времени накопления образуется гетерогенная амальгама, и окисление твердой фазы может происходить при потенциалах более положительных, чем потенциал окисления растворенного металла. Следует также иметь в виду, что та часть металла, которая была первоначально растворена в ртути, через несколько минут может переходить в кристаллическую суспензию, что приводит к сдвигу пика аналитического сигнала в ИВА в область положительных потенциалов или появлению второго пика.

При электролизе раствора, в котором находится несколько различных ионов, способных восстанавливаться на ртутном электроде, образуется сложная амальгама. Окисление компонентов происходит при потенциалах, отвечающих окислению простых гомогенных амальгам. Однако, если в системе возникают интерметаллические соединения, то пики на поляризационной кривой окисления амальгамы для отдельных металлов смещаются в положительную сторону.

Для извлечения металла из амальгамы необходимо его электрохимическое окисление. В большинстве случаев для этого в ИВА используют линейную развертку потенциала. При этом на высоту аналитического пика влияет скорость развертки потенциала. Высота пика зависит еще и от количества вещества, осажденного на электроде, которое является функцией его концентрации в растворе. В этом случае эффективность зависит от условий процесса растворения (окисления), в первую очередь – от скорости поляризации, которая задается скоростью развертки потенциала. В работе [6] приведена математическая модель этого процесса для электродов различного типа.

Целью данной работы является исследование влияния параметров проведения электродных процессов на извлечение хрома из малоконцентрированных растворов с использованием вольтамперметрических методов. Рассмотрено влияние времени накопления и скорости развертки потенциала на величину аналитического сигнала хрома в инверсионной вольтамперметрии.

Изложение основного материала исследования и обоснование полученных научных результатов. Исследования проводились на модельных растворах солей хрома (III) с концентрацией $2,64 \cdot 10^{-7} - 7,92 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Аналитические сигналы регистрировались при помощи многоканального вольтамперного анализатора МВА-2 (разработка томских специалистов). Индикаторным электродом служил стержневой ртутно-пленочный электрод с серебряной подложкой. Длина серебряного стержня 0,8 см, диаметр – 0,8 мм, толщина пленки ртути ≈ 100 мкм. Накопление хрома в амальгаме контролировалось высотой аналитического пика на стадии ионизации хрома. Изучалось влияние времени накопления хрома в амальгаме и влияние скорости развертки потенциала на процесс разряда-ионизации ионов хрома.

На рисунке 1 представлена зависимость анодного пика I_p хрома от времени накопления τ при различных значениях скорости развертки потенциала ω .

Из рисунка 1 видно, что оптимальное время накопления составляет 60 – 120 с. Отдельными опытами было установлено, что увеличение исходной концентрации хрома в 3 раза приводит к увеличению высоты пика в 1,2 – 1,5 раза в зависимости от времени накопления, следовательно, при повышенных концентрациях хрома в исходном растворе 120 с недостаточно для его полного накопления в амальгаме.

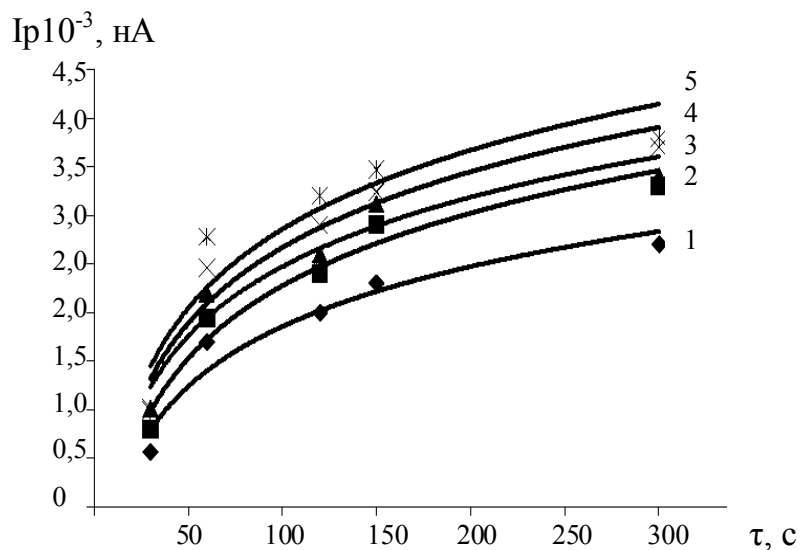


Рисунок 1 – Зависимость высоты пика I_p хрома (III) от времени накопления τ при скоростях развертки потенциала $\omega = 20$ мВ/с (1), $\omega = 40$ мВ/с (2), $\omega = 60$ мВ/с (3), $\omega = 80$ мВ/с (4), $\omega = 100$ мВ/с (5)

Возможно, при $\tau > 120$ с практически полное извлечение хрома из исходного раствора приводит к образованию гетерогенной амальгамы. Как показывают расчеты, для насыщения ртутной пленки и образования гомогенной амальгамы достаточно тысячных долей хрома, находящегося в исходном растворе. Очевидно, остальная его часть при электролизе накапливается в виде твердой фазы на поверхности электрода. Толщина пленки хрома на поверхности ртути, согласно расчетам, составляет не более 1 нм ($\sim 3 - 4$ атомных слоя).

Вторая стадия метода инверсионной вольтамперометрии заключается в электрохимическом растворении осажденного вещества при линейной развертке потенциала. При этом значение скорости развертки потенциала может меняться от десятков милливольт в минуту до десятков вольт в секунду.

Теоретическое описание кинетики процессов в ИВА для электродов, образованных тонкими ртутными пленками (толщина 1 – 100 мкм), представляется довольно сложным. Де Вриз и Ван Дален, сделав ряд допущений, вывели уравнение, которое устанавливает зависимость высоты пика от скорости развертки потенциала и толщины ртутной пленки на электроде. Обзор этих исследований приведен в [6]. В частности, было установлено, что для тонких пленок $l < 25$ мкм, высота пика I_p пропорциональна скорости развертки потенциала ω . А для толстых пленок связь высоты пика со скоростью развертки удовлетворительно аппроксимируется соотношением:

$$I_p = K\omega^\alpha, \quad (3)$$

где K и α – константы. Константа K зависит от концентрации металла в ртути, а константа α зависит от толщины пленки (при увеличении толщины пленки от 4 мкм до 100 мкм α уменьшается от 1 до 0,5). Таким образом, параметр α может служить косвенной характеристикой толщины ртутной пленки на электроде.

По экспериментальным данным зависимости высоты пика от скорости развертки потенциала можно определить константы K и α . Линейная зависимость $\lg I_p$ от $\lg \omega$ для различного времени накопления представлена на рисунке 2.

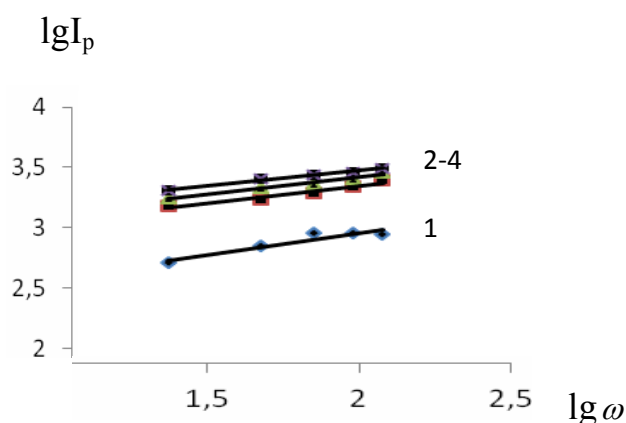


Рисунок 2 – Зависимость $\lg I$ от $\lg \omega$ при времени накопления $\tau = 30$ с (1), $\tau = 60$ с (2), $\tau = 120$ с (3), $\tau = 150$ с (4)

Прямые на рисунке 2 практически параллельны, т.е. параметр α (толщина пленки) не зависит от времени накопления. В то же время значение K , которое характеризует концентрацию хрома, как и следовало ожидать, растет с увеличением времени накопления.

В работе [5] детально рассмотрена кинетика многостадийных электродных процессов в ИВА с использованием методов математического моделирования отдельных стадий. В частности, была установлена зависимость потенциала пика на стадии растворения от скорости развертки потенциала:

$$\varphi_p = \frac{RT}{\beta ZF} \cdot \ln \omega + \frac{RT}{\beta ZF} \cdot \ln \left(\frac{l}{k_s^*} \cdot \frac{\beta ZF}{RT} \right), \quad (4)$$

где φ_p – потенциал пика; R – универсальная газовая постоянная; T – температура системы; Z – заряд иона; F – число Фарадея; β – коэффициент переноса заряда; ω – скорость развертки потенциала; k_s^* – константа скорости процесса окисления; l – толщина пленки.

Из выражения (4) следует, что зависимость потенциала пика φ_p от логарифма скорости развертки $\ln\omega$ линейна. На рисунке 3 представлена такая зависимость для системы с Cr(III).

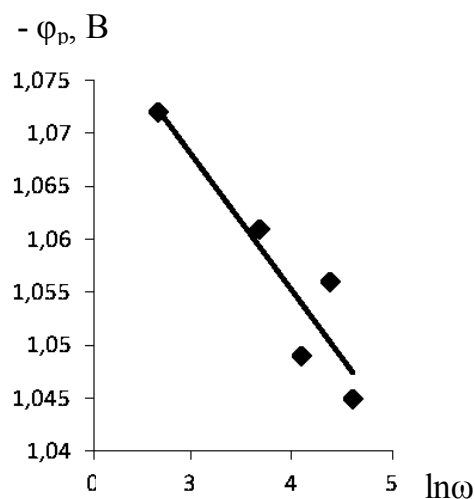


Рисунок 3 – Зависимость $-\varphi_p$ от $\ln\omega$ при времени накопления $\tau = 60$ с

При экстраполяции прямой на ось значений, соответствующую $\ln\omega = 0$, получили значение потенциала, равное - 1,12 В.

Используя графические данные, по формуле (4) была определена константа скорости процесса окисления хрома из амальгамного электрода. При расчете принималось, что хром окисляется до двухвалентного состояния. Для времени накопления $\tau = 60$ с константа скорости процесса окисления $k_{\text{с}}^* = 4,38 \cdot 10^3 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Это примерно соответствует константам, найденных подобным методом [5] для других металлов.

Выводы. При исследовании влияния параметров проведения электродных процессов на степень электрохимического концентрирования хрома из малоцентрированных растворов установлено:

1) оптимальное время накопления хрома в амальгаме 60 – 120 с, а увеличение исходной концентрации хрома в 3 раза приводит к увеличению высоты пика в 1,2 – 1,5 раза;

2) по полученным экспериментальным данным зависимости высоты пика от скорости развертки потенциала определены константы аппроксимационного уравнения этой зависимости;

3) получено экспериментальное подтверждение теоретической зависимости потенциала пика от скорости развертки. С использованием этой зависимости найдена константа скорости процесса растворения хрома из амальгамных электродов.

Библиографический список

1. Семиноженко В.П. *Промышленные отходы: проблемы и пути решения* / В.П. Семиноженко, Д.В. Сталинский, А.М. Касимов. – Х.: ИНДУСТРИЯ, 2011. – 544с.
2. Козин Л.Ф. *Физико-химические основы амальгамной металлургии* / Л.Ф. Козин – Алма-Ата : Наука, 1964. – 299с.
3. *Методы получения особо чистых неорганических веществ* / [Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З. и др.] – Ленинградское отделение: Химия, 1969. – 480с.
4. Стромберг А.Г. *Электрохимия* /А.Г. Стромберг, Э.А. Захарова, 1965. -Т. 1. № 9. - 1036 с.
5. Смирнова И.В. *Моделирование электродных процессов в электрохимических методах анализа: Монография.* / И.В.Смирнова, В.В. Шелепенко, З.П. Попович. – Алчевск: ДонГТУ, 2010. – 145с.
6. Выдра Ф. *Инверсионная вольтамперометрия* / Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э.; пер. с чешск. В.А.Немова. // Под ред.доктора хим.наук Б.Я. Каплана. – М.: Мир, 1980.– 274с.
7. Козин Л.Ф. *Термодинамика бинарных амальгамных систем* / Л.Ф.Козин, Р.Ш. Нигметова, М.Б. Дергачева. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 343с.
8. Козловский М.Т. *Амальгамы и их применение* / М.Т. Козловский, А.И. Зебрева, В.А. Гладышев. – Алма-Ата : Наука КазССР, 1971. – 392с.

Рекомендована к печати д.т.н., проф. Новохатским А.М.