

УДК 541.13

ФАКТОРНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Муллина Э.Р.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: erm_73@mail.ru

В статье представлены результаты экспериментальных исследований процесса электроосаждения поливалентных металлов из водных растворов. Процесс электроосаждения катионов металлов рассматривался на модельных растворах с различным содержанием ионов Mn^{2+} . В работе рассмотрены основные химические процессы, протекающие на аноде и катоде при электрообработке растворов хлорида натрия. Установлено, что эффективность процесса электролиза хлоридсодержащих растворов напрямую зависит от типа электрода, материала и условий работы электролизера. Представлены результаты экспериментальных исследований влияния основных параметров процесса электролиза хлоридсодержащих растворов на выход окислителя – «активного хлора». Установлено, что в процессе электролиза хлоридсодержащих растворов, образующиеся соединения «активного хлора» разлагаются в присутствии ионов Mn^{2+} на атомарный кислород и ионы Cl^- . Образующийся атомарный кислород, далее участвует в процессе электрохимического осаждения ионов Mn^{2+} до нерастворимых форм. Отмечено, что воздействие электрического поля на объем коагулированного раствора позволит повысить эффективность и ускорить процесс извлечения марганца (II) в виде нерастворимых соединений. С целью определения оптимального режима работы электролизера при получении необходимой концентрации окислителя в системе были рассчитаны энергозатраты и выход по току «активного хлора» в исследуемых режимах. Предложены рациональные технологические параметры процесса окислительного осаждения ионов марганца с последующей его электрокоагуляцией.

Ключевые слова: марганец, хлор, окисление, осаждение, параметры процесса, эффективность

FACTOR ANALYSIS OF THE PROCESS OF ELECTRODEPOSITION OF METAL CATIONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Mullina E.R.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: erm_73@mail.ru

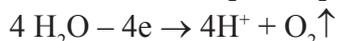
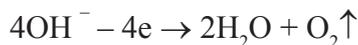
The article presents the results of experimental studies of electrodeposition process of polyvalent metals from aqueous solutions. The process of electrodeposition of metal cations was examined on the model solutions with various contents of Mn^{2+} ions. The paper discusses the main chemical processes occurring on the anode and cathode when electroosnastka solutions of sodium chloride. The efficiency of the electrolysis process florigeorgia solutions directly depends on the type of electrode material and operating conditions of the cell. The results of experimental researches of influence of the main parameters of the electrolysis process florigeorgia solutions at the outlet of the oxidant «active chlorine». It is established that in the process of electrolysis florigeorgia solutions, generating compounds «chlorine» decompose in the presence of Mn^{2+} ions on atomic oxygen and Cl^- ions. The resulting atomic oxygen, is further involved in the process of electrochemical deposition of Mn^{2+} ions to insoluble forms. It is noted that the influence of an electric field to the coagulated volume of the solution will improve efficiency and speed up the process of extraction of manganese (II) in the form of insoluble compounds. To determine the optimal mode of operation of the cell when receiving the desired concentration of the oxidant in the system was calculated, the energy consumption and the current «active chlorine» in the test modes. Отмечено, что воздействие электрического поля на объем коагулированного раствора позволит повысить эффективность и ускорить процесс извлечения марганца (II) в виде нерастворимых соединений. С целью определения оптимального режима работы электролизера при получении необходимой концентрации окислителя в системе были рассчитаны энергозатраты и выход по току «активного хлора» в исследуемых режимах.

Keywords: manganese, chlorine, oxidation, deposition, process parameters, efficiency

В работе процесс электроосаждения катионов металлов рассматривался на модельных растворах с различным содержанием ионов Mn^{2+} .

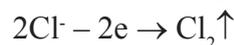
В зависимости от типа электрода, материала и условий работы электролизера при электролизе марганецсодержащих растворов на аноде могут выделяться [1–6]:

– молекулярный кислород – в результате разложения гидроксид-ионов и молекул воды:

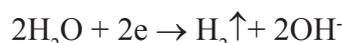


– молекулярный хлор – при разряде хлорид-ионов, который затем в слабкокислой

и нейтральной среде гидролизует, образуя хлорид-ионы и кислородсодержащие соединения хлора – «активный хлор»:

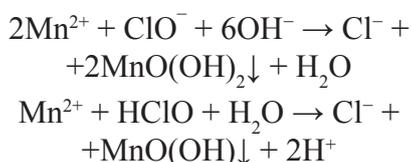


На катоде в основном происходит образование молекулярного водорода и гидроксид-ионов в результате разряда молекул воды и восстановления катионов водорода:



В слабкокислой, кислой, нейтральной и слабощелочной среде ($pH \leq 10$) ионы Mn^{2+}

окисляются до соединений Mn^{3+} , Mn^{4+} [2, 10–12]. В общем случае процесс окисления ионов Mn^{2+} электролизными растворами «активного хлора» до соединений Mn^{3+} , Mn^{4+} протекает по схеме [8]:



Согласно представленным уравнениям реакций, эффективность процесса окислительного осаждения Mn (II) из растворов напрямую зависит от окислительной активности образующихся в процессе электролиза кислородных соединений хлора.

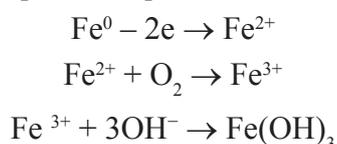
При электрохимической обработке марганецсодержащих растворов, после образования нерастворимых соединений Mn^{3+} , Mn^{4+} , будет протекать процесс его коагуляции.

Известно, что электролизная обработка растворов способствует интенсификации процесса коагуляции: при наложении электрического поля на систему ускоряется процесс формирования и осаждения коагулированной взвеси. В процессе электрообработки системы происходит значительное увеличение удельного содержания твердого вещества в единице объема раствора. Во всех опытах с электрическим полем происходит более быстрое осветление воды, образование осадка и стабилизация его уровня по сравнению с реагентной коагуляцией. При этом эффект осветления воды при электрокоагуляции увеличивался на 25–35%. Доказано, что наибольший эффект коагуляции наблюдается при наложении электрического поля в течение всего процесса: коагулирование воды, осаждение взвеси, образования осадка и его уплотнения [7–9].

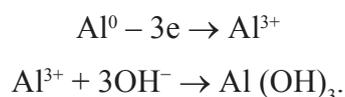
Таким образом, воздействие электрического поля на объем коагулированного раствора позволит повысить эффективность и ускорить процесс извлечения марганца (II) в виде нерастворимых соединений Mn^{3+} , Mn^{4+} .

При электрокоагуляционном извлечении металлов из вод в качестве материалов анода в основном используют либо сталь, либо алюминий.

В случае использовании стальных анодов, протекает процесс частичного растворения железа до ионов железа (II), с последующим его окислением кислородом или «активным хлором» и осаждением в виде гидроокиси трехвалентного железа:



В случае использования алюминиевых анодов, будет протекать процесс частичного растворения алюминия до ионов Al^{3+} с последующим осаждением в виде гидроокиси $Al(OH)_3$:



В результате при электрохимической обработке марганецсодержащих растворов, после образования осадка в результате окисления, будет протекать процесс коагуляции, аналогичный обработке растворов соответствующими солями железа и алюминия. Однако по сравнению с реагентным коагулированием при электрохимическом растворении металлов не происходит дополнительного введения в систему хлоридов и сульфатов [8].

С целью определения оптимальных параметров работы электролизера при протекании окислительной электрокоагуляции марганца (II) из растворов в виде осадка нами были проведены исследования по изучению влияния различных факторов на эффективность протекания процесса.

Целью этих экспериментов является установление влияния исходной концентрации хлорид-ионов в исходных растворах, плотности тока на электродах и продолжительности электролиза, на эффективность протекания процесса.

В работе использовались стандартные модельные растворы хлорида натрия с исходной концентрацией: 0,01н., 0,5н., 0,1н. Согласно справочным, данным степени диссоциации хлорида натрия в растворе при указанных концентрациях равны: 0,94; 0,88; 0,85, следовательно исходная концентрации хлорид-ионов в указанных растворах будет равна: 0,549; 2,574 и 4,973 г/дм³.

Электролиз марганецсодержащих модельных растворов ($C_{Mn^{2+}} = 100$ мг/дм³) проводили в присутствии хлорид-ионов на бездиафрагменном электролизере. Материал катода и анода сталь марки ШХ – 15 (ГОСТ 4986–90) толщиной 2 мм, соотношение площадей поверхности анодов к катодам – 1:2; расположение электродов монополярное. Соотношение катодов и анодов 1:2.

Электролиз модельных растворов проводился при плотностях тока на анодах 100, 200 и 300 А/м² и времени обработки 30 секунд, 1 и 2 минуты.

Значения pH исходных необработанных модельных растворов колебались в пределах 3,0 – 4,5, после электрохимической обработки значения pH составляли 6,8 – 7,7.

Результаты влияние плотности тока на электродах и продолжительности электрообработки раствора на выход «активного хлора» представлены на рис. 1, 2, 3.

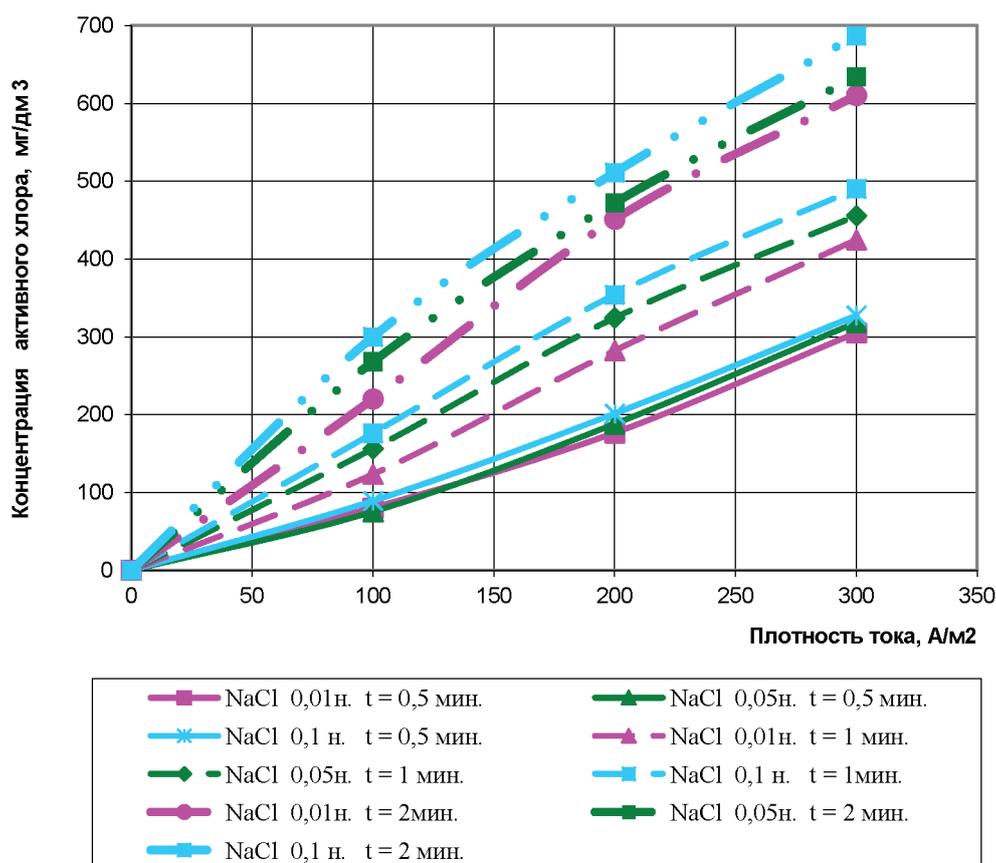


Рис. 1. Изменение концентрации «активного хлора» в растворах NaCl в зависимости от плотности тока при времени электрохимической обработке в течение 30 секунд

Графические зависимости, представленные на рис.1 показали, что образование концентрации «активного хлора» в системе необходимой для полного извлечения ионов марганца (II) ($10 - 200 \text{ мг/дм}^3$) в виде осадка наблюдается при:

– времени электролизной обработки раствора в течение 30 секунд и плотностях тока на анодах – 100, 200, 300 А/м^2 (от 10 до 200 мг/дм^3);

– времени электролизной обработки раствора в течение 1 минуты и плотностях тока на анодах – 100, 200 А/м^2 (от 10 до 200 мг/дм^3);

– времени электролизной обработки раствора в течение 2 минут и плотности тока на аноде – 100 А/м^2 (от 10 до 200 мг/дм^3);

После электролизной обработки модельных растворов при указанных режимах работы электролизера и удалении образовавшегося осадка путем фильтрации, остаточное содержание ионов марганца (II) в фильтрате было меньше $0,05 \text{ мг/дм}^3$.

С целью определения оптимального режима работы электролизера при получении

необходимой концентрации «активного хлора» в системе были рассчитаны энергозатраты и выход по току «активного хлора» в исследуемых режимах. Результаты исследований представлены на рис. 2 и 3.

Полученные данные показывают, что максимальный выход по току «активного хлора» наблюдается при 30 секундной электролизной обработке раствора. В дальнейшем, при увеличении времени электролиза выход по току «активного хлора» существенно снижается. Также очевидно, что с увеличением плотности тока на электродах выход по току «активного хлора» повышается (рис. 2).

При рассмотрении зависимости между энергозатратами и максимальным выходом по току «активного хлора» при различных режимах работы электролизера, очевидно, что минимальные затраты получены при продолжительности электрообработки раствора в течение 30 секунд и плотности тока на электродах 100–300 А/м^2 , в зависимости от исходной концентрации ионов марганца (II) в растворе (табл. 1 и рис. 3).

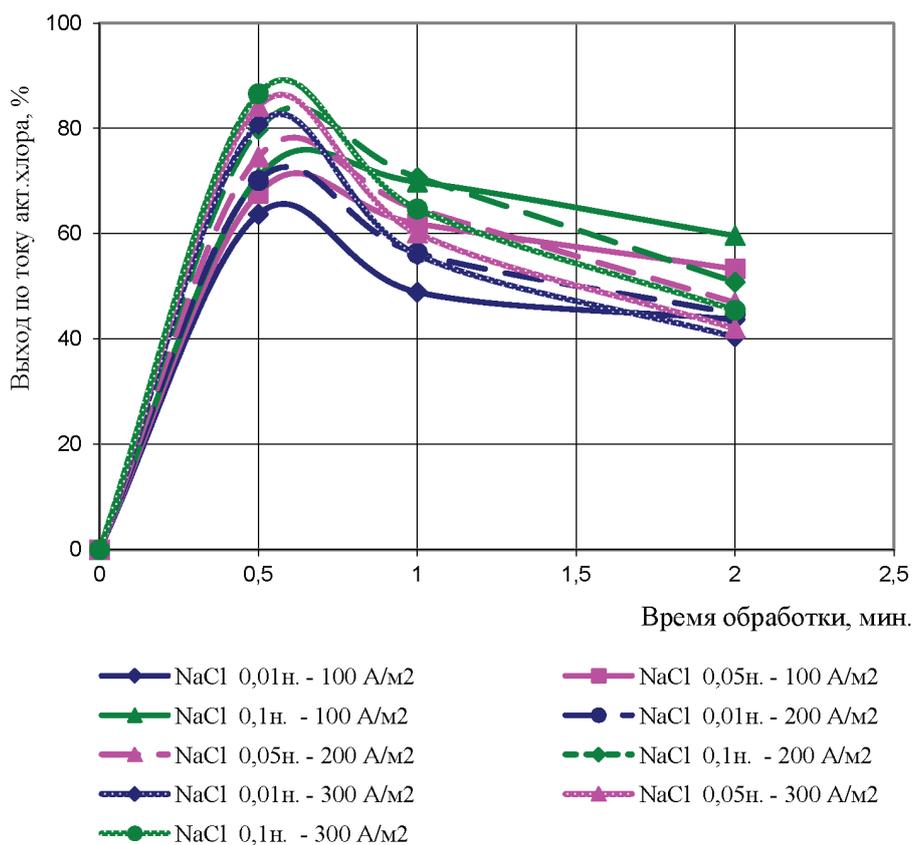


Рис. 2. Изменение ВТ (%) «активного хлора» в растворах NaCl в зависимости от времени электрохимической обработки

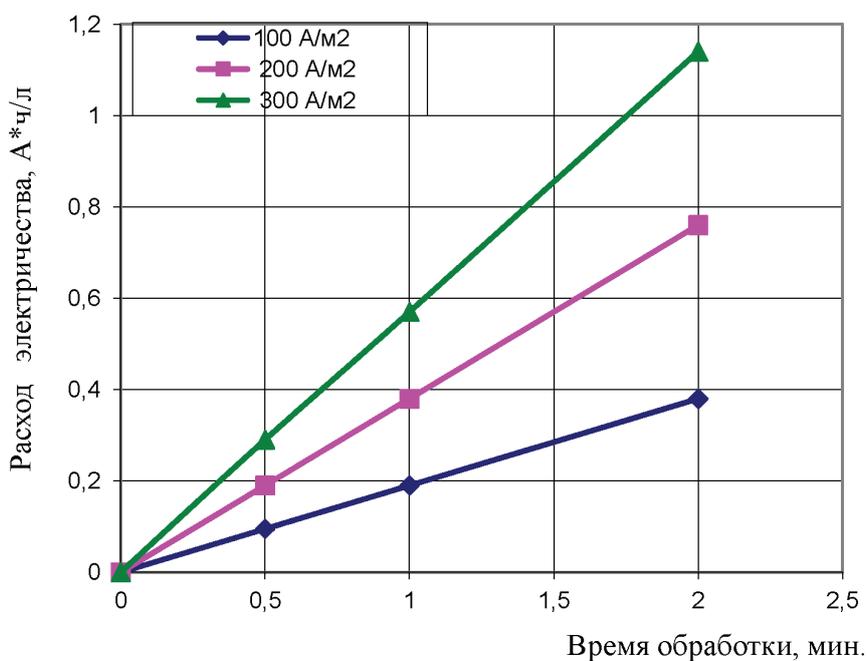


Рис. 3. Изменение расхода электричества при электролизной обработке растворов NaCl в зависимости от времени электрохимической обработки

Таблица 1

Изменение величины степени превращения хлорид-ионов в «активный хлор» при электролизной обработке растворов в течение 30 секунд и плотности тока на электродах 100 – 300 А/м²

Плотность тока, А/м ²	Концентрация «активного хлора» в обработанных растворах, мг/дм ³			С Cl ⁻ (исходная), мг/дм ³			Степени превращения хлорид-ионов, λ, %		
	NaCl 0,01н	NaCl 0,05н	NaCl 0,1н	NaCl 0,01н	NaCl 0,05н	NaCl 0,1н	NaCl 0,01н	NaCl 0,05н	NaCl 0,1н
100	60,1	85,2	89,1	549,9	2574	4973	10,9	3,3	1,8
200	156,5	188,0	201,2	549,9	2574	4973	28,5	7,3	4,1
300	298,1	318,4	327,3	549,9	2574	4973	54,2	12,4	6,6

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что получение «активного хлора» в количестве необходимом для полного извлечения ионов марганца (II) (10 – 200 мг/дм³) из раствора в виде осадка рекомендуется проводить в течение 30 секунд при плотностях тока на анодах – 100, 200, 300 А/м² (в зависимости от исходной концентрации марганца (II) в растворе).

Полученные результаты показали, что при равных параметрах режимах работы электролизера наибольшая степень превращения хлорид-ионов в «активный хлор» характерна для растворов с меньшей исходной

концентрации хлорид-ионов т.е. для 0,01 н. раствора хлорида натрия (концентрация ионов Cl⁻ = 549,9 мг/дм³). При увеличении концентрации хлорид-ионов в растворе данный показатель значительно снижается.

Поэтому, для определения оптимальной исходной концентрации хлорид-ионов в растворе, достаточной для получения заданной концентрации «активного хлора» в растворе необходимо учитывать соотношение двух параметров процесса: степени превращения хлорид-ионов в «активный хлор» и выхода по току «активного хлора» (табл. 2) при заданных режимах работы электролизера.

Таблица 2

Влияние продолжительности обработки раствора и плотности тока на электродах на выход «активного хлора»

t, мин	Плотность тока, А/м ²	Сила тока, А	0,01 н раствор NaCl			0,05 н раствор NaCl			0,1 н раствор NaCl		
			Напряжение, В	ВТ, %	Удельный расход электроэнергии, кВтч/кг	Напряжение, В	ВТ, %	Удельный расход электроэнергии, кВтч/кг	Напряжение, В	ВТ, %	Удельный расход электроэнергии, кВтч/кг
0,5	100	5,7	4,2	63,7	4,9	3,6	67,7	4,0	2,9	70,7	3,1
	200	11,4	4,3	70,1	4,6	3,7	74,6	3,7	3,0	79,8	2,8
	300	17,1	4,4	80,8	4,1	3,8	84,2	3,4	3,1	86,6	2,7

Представленные результаты показывают, что значительное увеличение концентрации хлорид-ионов в растворе приводит к весьма существенному снижению показателя степени превращения хлорид-ионов в «активный хлор» и незначительному при этом увеличению значений выхода по току «активного хлора». Поэтому, с целью снижения минерализации используемых растворов при получении заданного содержания «активного хлора» целесообразно рассчитывать исходную концентрацию хлорид-ионов в растворе по показателям выхода по току «активного хлора» (при заданных режимах работы электролизера). Так же не следует увеличивать исходную концентрацию хлорид-ионов в системе (свыше 550 мг/дм³), т.к. это приведет к увеличению общей минерализации используемых растворов, а так же увеличению удельного расхода NaCl на 1 кг получаемого «активного хлора».

Полученные результаты исследований позволяют утверждать, что при увеличении концентрации хлорид-ионов в растворе с 549,9 по 2574 мг/дм³ (в 5 раз) расход электроэнергии на получение 1 кг «активного хлора» в системе в среднем уменьшится на 0,9 кВтч/кг, что в пересчете на заданный интервал концентраций «активного хлора» (52,5 – 303,3 мг/дм³) является весьма незначительным. Особенно с учетом того, что затраты, связанные с вынужденным в этом случае процессом дехлорирования существенно превысят обозначенную разницу энергозатрат на получение на 1 кг «активного хлора» в растворе.

Выводы. Результаты проведенных исследований показали что:

– максимальные значения выхода по току «активного хлора» и минимальные значения энергозатраты получены при продолжительности электрообработки раствора в течение 30 секунд и плотности тока на электродах 100–300 А/м². Поэтому получение «активного хлора» в количестве необходимом для полного извлечения ионов марганца (II) (10 – 200 мг/дм³) из раствора в виде осадка MnO₂ рекомендуется проводить в течении 30 секунд при плотностях тока на электродах – 100, 200, 300 А/м² (в зависимости от исходной концентрации марганца (II) в растворе);

– увеличение концентрации хлорид-ионов в исходном растворе при электролизной обработке приводит к весьма существенному снижению показателя степени превращения хлорид-ионов в «активный хлор» и незначительному при этом увеличению значений выхода по току «активного хлора». Поэтому, с целью снижения минерализации используемых растворов при получении заданного содержания «активного хлора» целесообразно

рассчитывать исходную концентрацию хлорид-ионов в растворе по показателям выхода по току «активного хлора» (при заданных режимах работы электролизера);

– уменьшение исходной концентрации хлорид-ионов в растворе (в 5 раз) приводит к увеличению расхода электроэнергии на получение 1 кг «активного хлора» в системе в среднем на 0,9 кВтч/кг, но при этом, что введение избыточного количества хлорид-ионов в систему приведет к необходимости последующего дехлорирования стоков;

– для получения в системе концентраций «активного хлора» в интервале от 52,5 до 303,3 мг/дм³ целесообразно использовать растворы с исходным содержанием хлорид-ионов до 550 мг/дм³, при этом выход по току «активного хлора» составит от 63,7% до 80,8%, в зависимости от плотности тока на электродах.

Список литературы

1. Бондаренко Л.В. Исследование процесса восстановления активного хлора в условиях хлорного производства: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1980. – 18 с.
2. Галкова Л.И., Птицын А.Н. Переработка хлоридных растворов с получение качественного марганцевого концентрата // КИМС. – 1987. – №5. – С. 88 – 90.
3. Грановский М.Г., Лавров И.О., Смирнов О.В. Электрообработка жидкостей / Под. ред. И.С. Лаврова. – Л.: Химия, 1976. – 216 с.
4. Воронин Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов: – М.: Издательство АСВ, 2006. – 704 с.
5. Дубов Я.М., Тейшева А.А., Разыграева Г.Н. Применение оксидно-рутениевых анодов в процессе получения гипохлорита натрия электролизом морской воды. // Химическая промышленность: науч.-техн. реф. сб., – М.: НИИТЭ-ХИМ, Хлорная пр-ть, 1981, вып.4.– С. 5 – 6.
6. Калиновский Е.А., Жук А.П., Бондарь Р.У. Стойкие аноды для электрохимического хлорирования морской воды // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т.3, № 10. – С. 2233 – 2237.
7. Мишурина О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2009. – № 3. – С. 72–74.
8. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений – автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. – Магнитогорск, 2010.
9. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2012. – № 3. – С. 58–62.
10. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Деманганация сточных вод растворами хлорной извести // Альманах современной науки и образования. – 2013. – № 9 (76). – С. 115–118.
11. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислород-содержащих ионов хлора растворов при разных значениях диапазона pH // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2–2. – С. 43–46.
12. Туманова Т.А. Исследование окислительных свойств водных растворов хлора и его кислородных соединений в связи с отделкой целлюлозы. – Дисс. ... д-ра хим. наук. – Л.: ЛТА им. Кирова, 1974. – 519 с.