

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ФЕРРОМАРГАНЦЕВОГО СПЛАВА В ХЛОРАММОНИЙНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Изучено анодное растворение высокофосфористого ферромарганцевого сплава в хлораммонийном растворе в зависимости от количества электричества. Рассчитан выход по току марганца и железа. Установлено, что при анодном растворении 90 % марганца, а также примеси железа, кобальта, никеля и меди из сплава переходят в раствор; кремний, фосфор, титан, кальций и другие остаются в твердом осадке.

Известно, что при производстве ферросплавов образуется некондиционный высокофосфористый ферромарганцевый сплав, содержащий 60—70 % марганца, 6—10 % железа, 1,5—3,0 % фосфора, кремний, никель, кобальт и др. Из-за высокого содержания марганца этот сплав является ценным продуктом, однако в связи с высоким содержанием в нем фосфора в промышленности практически не используется и является отходом производства.

Ранее [1] было показано, что перерабатывать аналогичные отходы можно только путем электролиза. В этом случае в результате анодного растворения сплава ионы марганца, железа и практически всех остальных металлов переходят в раствор, а кремний, фосфор, титан и другие остаются в шламе. Поскольку ферромарганец представляет собой сложный многокомпонентный сплав с непостоянным составом, то интерпретация кинетики его анодного растворения сложная. Механизм и кинетика анодного растворения многокомпонентных сплавов определяется качественным и количественным его составом. Имеющиеся в литературе данные [2, 3] посвящены изучению анодного растворения стандартных сплавов ферромарганца и высокофосфористого углеродистого ферромарганца в сернокислых растворах. Процесс электролиза хлоридов марганца с использованием анодов из углеродистого ферромарганца с содержанием до 80 % марганца исследовался в [4, 5]. В [6] изучено анодное поведение фосфористого ферромарганца, содержащего 45—60 % марганца в хлоридном электролите и сделан вывод, что длительный процесс электролиза в таких системах возможен только при плотностях тока ниже 300 А/м^2 .

Что же касается исследований анодного растворения высокофосфористых ферромарганцевых сплавов ("лигатуры марганцевой" [7] Никопольского завода ферросплавов) с целью получения электролитического марганца, то такие данные в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — исследование

закономерностей анодного растворения "лигатуры марганцевой" в хлораммонийных электролитах.

В качестве объекта исследования использовали промышленный фосфористый ферромарганец Никопольского завода ферросплавов. Электролитом служил раствор солянокислого аммония.

Перед опытом поверхность образца обрабатывали на абразивном круге, очищали тонкой наждачной бумагой и полировали, затем обезжировали этиловым спиртом. Нерабочую поверхность электрода тщательно изолировали слоем токонепроводящего лака. Рабочая поверхность электрода $3,6 \text{ см}^2$.

Анодное растворение ферромарганца осуществляли в электролизере прямоугольной формы из оргстекла, размером $6,0 \times 4,0 \times 10,0 \text{ см}^3$. Объем раствора составлял 200 мл. Вспомогательными электродами (катодами) служили пластины из нержавеющей стали марки "X18H12H2T", площадью $9,35 \text{ см}^2$ каждый. Катоды помещали в чехлы из хлорвиниловой ткани, уплотненной при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Анод располагался по центру, а по краям — катоды. Анод и катоды взвешивали до и после электролиза. Оптимальная плотность анодного тока составляла $0,2\text{—}0,25 \text{ А/см}^2$. Через ячейку пропускали ток $0,72 \text{ А}$ в течение определенного периода времени, так что общее количество электричества изменялось от $0,16$ до $5,18 \text{ А/ч}$. Плотность тока на катодах была такой, что прак-

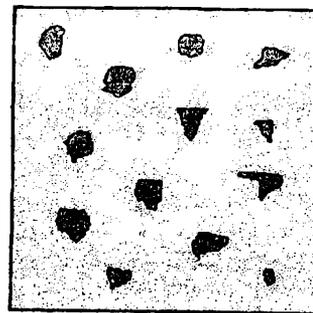


Рис. 1. Поверхность среза образца высокофосфористого ферромарганцевого сплава.

Таблица 1

Химический состав ферромарганцевого сплава, %

Фаза	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Co	V	Cr	P	Ca	Mg
Светлая (87,5 %)	69.0	9.8	9.5	0.04	0.03	0.03	0.01	0.001	1.1	—	—
Темная (12,5 %)	55.2	6.2	22.5	0.04	0.03	0.04	0.01	0.001	1.2	—	—
Средний состав	64.9	6.9	—	0.011	0.02	0.12	—	—	—	0.049	0.005

Таблица 2

Химический состав анолита и католита в зависимости от количества электричества, прошедшего через ячейку

Q, А·ч	Анолит, мг/л					Католит, мг/л				
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
0.16	202.3	28.1	<0.1	0.19	0.23	1.95	0.71	<0.1	<0.1	<0.1
0.25	293.1	38.1	<0.1	0.23	0.19	3.28	0.96	<0.1	<0.1	0.11
0.51	1217.8	168.5	0.44	1.01	0.91	10.84	1.58	<0.1	<0.1	0.49
1.03	2776.1	324.0	0.86	1.83	1.38	199.2	4.1	<0.1	<0.1	0.23
2.6	3004.2	511.0	1.63	3.82	1.40	262.1	20.1	<0.1	<0.1	0.98
5.18	6274.0	790.5	2.01	4.57	1.49	308.6	39.8	<0.1	<0.16	1.66

тически исключала электрохимические процессы восстановления марганца и железа.

Опыты проводили в электролите, содержащем 150 г/л аммония хлористого, при температуре 16 °С, рН раствора 5.5.

Химический состав исследуемых образцов (анодов) определяли аналитически, путем растворения образца и при помощи рентгеноспектрального микроанализатора "ЖХА-5". При срезе на поверхности бразцов наблюдались две фазы, как это показано на рис. 1, светлая и темная. В табл. 1 приведен химический состав исходного ферромарганцевого сплава. Как видно из таблицы, светлая фаза, составляющая основную массу образца (85—90 %), обогащена марганцем, а темные пятна (10—15 %) обусловлены повышенным содержанием кремния. В табл. 1 приведен также химический состав образца, полученный атомно-адсорбционным методом на установке "Pye Unicam SP-9".

Представленные выше данные свидетельствуют о том, что состав ферромарганцевого сплава неоднороден и непостоянен по объему.

После проведения электролиза во всех случаях анолит и католит подкисляли до рН 1.0—1.5 для подстветления раствора, фильтровали, отделяли анолит от шлама (твердых частиц), и анализировали на содержание марганца, железа, кобальта, никеля и меди на атомно-адсорбционном спектрофотометре. Твердый остаток (шлам) сушили,

взвешивали и тоже анализировали на спектрографе "ДФС-8".

В табл. 2 представлены результаты химического анализа состава анолита и католита в зависимости от количества, прошедшего через ячейку электричества. Как видно из табл. 2, основная масса катионов переходит в анолит. Однако некоторая часть марганца, железа и примесей попадает в католит. Для предотвращения попадания примесей металлов в католит необходимо тщательно готовить или подбирать диафрагму, разделяющую катодное и анодное пространство.

На рис 2 представлены результаты убыли веса анода и накопления ионов металлов в электролите в зависимости от количества электричества, прошедшего через систему. Как видно

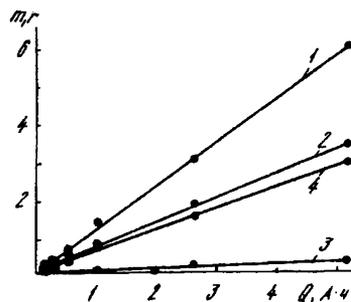


Рис. 2. Убыль анода (1) и накопление ионов марганца (2), железа (3) и твердого остатка (4) в анолите.

из рисунка, переходящие в раствор ионы марганца (II) и железа (II) (рис. 2, кривые 2, 3), а также примеси никеля (II) и кобальта (II) (рис. 3, кривые 1, 2) накапливаются в электролите прямо пропорционально количеству электричества. Это свидетельствует о том, что растворение ферромарганцевого сплава в хлоридно-аммонийных электролитах осуществляется в основном за счет электрохимического окисления. Накопление ионов меди (II) в растворе изменяется по закону, отличающемуся от линейного, что, очевидно, связано с пассивацией меди в этих условиях.

Результаты материального баланса анодного растворения высокофосфористого ферросплава марганца представлены в табл. 3. Как видно из таблицы, максимальное схождение материального баланса (98 %) наблюдается при длительном электролизе. При непродолжительном электролизе (0.16 А·ч) расхождения в материальном балансе, скорее всего, связаны с тем, что не учтен возможный переход в раствор серы, мышьяка, сурьмы, фосфора и др. Шлам, выпавший в осадок в анодном и катодном пространствах, промывали, высушивали до постоянного веса, взвешивали, затем растворяли в концентрированной соляной кислоте и анализировали.

В качестве примера представлены данные состава твердого осадка, полученные при длительном электролизе (5.18 А·ч). Осадок, полученный в катодном пространстве (в чехлах), растворялся полностью. Результаты химического анализа показали, что он содержит, в основном, марганец (225 г/л) и железо (47 г/л), меньше 1 г/л фосфора и 0.5 г/л никеля, меди и кобальта вместе взятых.

Осадок, полученный в анодном пространстве, в соляной кислоте полностью не растворялся. Поэтому оставшийся нерастворимый остаток высушивали, взвешивали и анализировали с помощью эмиссионного спектрального анализа, ко-

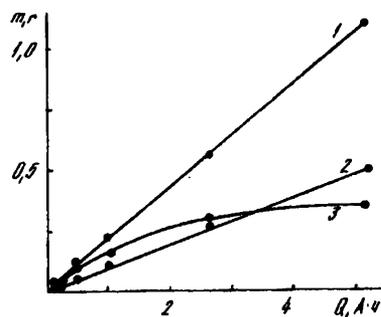


Рис. 3. Накопление примесей в анолите: кобальт (1); никель (2); медь (3).

торый показал, что он состоит, в основном, из кремния (>1 %), марганца и кальция (по 0.1 %) и 0.01 % вольфрама. При растворении в HCl в раствор перешел весь фосфор (~1 г/л), марганец (2.21 г/л), железо (0.4 г/л), а также никель, кобальт и медь ($\Sigma 0.005$ г/л). Эти данные позволили нам сделать заключение, что в твердый осадок (шлам) попадает значительное количество марганца и железа, а также весь фосфор, титан, кремний, магний, кальций, вольфрам и частично примеси никеля, кобальта, меди.

При расчете выходов марганца и железа по току принималось во внимание только количество металлов, перешедших в анолит и католит. Результаты расчетов показали, что анодный выход марганца по току колеблется в пределах 60—70 %. Выход по току железа более стабилен и составляет в среднем 7.4—8.4 %, что подтверждается равномерностью его распределения по объему образца.

Представлялось интересным провести расчеты материального баланса по марганцу. Вначале определяли точное содержание марганца в исходном образце ферромарганца. Для этого сплав измельчали и брали точную его навеску, соответ-

Т а б л и ц а 3

Материальный баланс процесса анодного растворения высокофосфористого ферросплава марганца в хлораммонийном электролите (в граммах)

Q, А·ч	Расход анода	Вес твердого остатка	Вес металлов в анолите	Вес металлов в католите	Сумма граф (1+2+3)	Материальный баланс, %
		1	2	3		
0.16	0.1805	0.0540	0.1155	0.0003	0.1698	94.1
0.25	0.2640	0.0841	0.1625	0.0005	0.2504	94.9
0.51	0.5878	0.2087	0.3472	0.0008	0.5567	94.7
1.03	1.2809	0.4455	0.776	0.0103	1.2318	96.2
2.60	3.0458	1.2170	1.7376	0.0169	2.9715	97.6
5.18	6.1076	2.4141	3.5366	0.0350	5.9857	98.0

ствующую убыли анода. Затем навеску растворяли в концентрированном растворе соляной кислоты при нагревании. Полученный раствор и твердый остаток анализировали. Количество твердого остатка составляло в среднем 31—32 % от веса образца, содержание марганца и железа, определенное на атомно-адсорбционном спектрометре, — приблизительно 65.0 и 7.0 % соответственно, что совпадает с данными табл. 1. Затем определяли суммарное количество марганца в анолите, католите и в твердом остатке. Результаты расчета показали, что материальный баланс по марганцу в основном сходится с точностью 3—5 %. Значительные расхождения, составляющие 13—14 %, наблюдались при непродолжительном электролизе и могут быть связаны с неравномерностью его распределения по объему образца. Можно также показать, что при анодном растворении ферромарганцевого сплава твердый остаток (шлам) составлял в среднем около 40.0 % по сравнению с 32.0 % при его химическом растворении. Это, очевидно, связано с тем, что при электролитическом растворении сплава в шлам попадает около 10 % марганца, остальные 90 % переходят в раствор.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности применения электролиза с использованием хлораммонийных электролитов при переработке высокофосфористых ферромарганцевых сплавов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено анодне розчинення високофосфористого сплаву ферромарганцю в хлоридноамонійній розчині в залежності від кількості струму. Обчислено виходи за струмом марганцю та заліза. Встановлено, що при анодному розчиненні феросплаву 90 % марганцю, а також домішки заліза, кобальту, нікелю та міді переходять у розчин, а кремній, фосфор, титан, кальцій та інші залишаються в твердому осаді.

SUMMARY. The anodic dissolution of high-phosphorus iron-manganese alloy in an ammonium chloride solution as a function of the quantity of electricity has been studied. The current yields of manganese and iron have been calculated. It has been found on the anodic dissolution of iron-manganese alloy, 90 % of manganese as well as iron, cobalt, nickel and copper as impurities pass into solution, and silicon, phosphorus, titanium, calcium, etc. remain in the solid precipitate.

1. Зосимович Д. П., Шваб Н. А., Белинский В. Н. // Гидроэлектрометаллургия хлоридов. -Киев: Наук. думка, 1964. -С. 84—87.
2. Агладзе Р. И., Джинчарадзе М. Д. // Сообщение АН ГССР. -1967. -47, вып. 1. -С. 71—75.
3. Джинчарадзе М. Д., Басманова С. Н. // Электрохимия марганца. -Тбилиси: Изд-во "Мецниереба". -1969. -Т. IV. -С. 196—201.
4. Агладзе Р. И., Мучаидзе Н. Н. // Электрохимия марганца. -Тбилиси: Изд-во АН Груз. ССР, 1957. -С. 339—342.
5. Басманова С. Н. // Электрохимия марганца. -Тбилиси: Изд-во АН Груз. ССР, 1963. -С. 235—241.
6. Зосимович Д. П., Белинский В. Н., Шваб Н. А. // Электрохимия марганца. -Тбилиси: Изд-во АН Груз. ССР, 1967. -Т. III. -С. 246—249.
7. Информационный листок НЗХ Никопольского завода ферросплавов, 1996.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 02.08.99

УДК 541.13

Г. Я. Колбасов, И. А. Русецкий

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ИМПЕДАНС И ШУМЫ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ InP-ЭЛЕКТРОДЕ

Исследована фоточувствительность InP-электрода; для определения механизма фотостимулированного переноса заряда на межфазной границе раздела изучены импеданс и электрохимический шум. Установлено, что перенос заряда происходит с участием каталитических центров, образующих поверхностные электронные состояния (ПЭС); определены плотность ПЭС и степень их заполнения электронами.

Одним из основных требований, предъявляемых к полупроводниковым электродам электрохимических солнечных элементов, является оптимальная ширина запрещенной зоны и высокий квантовый выход фототока в широком спектральном диапазоне. Этим требованиям удовлетворяют

многие полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$, в частности InP [1, 2]. Основными источниками потерь фотогенерированных носителей заряда в системе полупроводник—электролит являются их рекомбинация на межфазной границе раздела и в полупроводниковой обкладке двой-

© Г. Я. Колбасов, И. А. Русецкий, 2000