

В. В. Зозуля, Е. Н. Лавриненко, В. А. Прокопенко, Н. В. Перцов

## О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССОВ В ГАЛЬВАНОПАРЕ ЖЕЛЕЗО—УГЛЕРОД (КОКС) В АЭРИРОВАННОМ РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЮЩЕМ ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучен механизм действия гальванопары железо—углерод (кокс) в процессе гальванокоагуляции. Показано, что присутствие в растворе ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$  не влияет на механизм. Указаны факторы интенсификации гальванокоагуляции.

Процессы, происходящие в гальванопаре железо—углерод (кокс), находящейся в аэрированном растворе, содержащем катионы тяжелых металлов, стали основой гальванокоагуляционного метода выделения тяжелых металлов из техногенных растворов.

Гальванокоагуляционный метод очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых цветных металлов, органических и других веществ был предложен В. А. Феофановым [1] и нашел дальнейшее развитие и применение в ряде производств, особенно в металлообрабатывающей и машиностроительной отраслях промышленности благодаря своей экономичности и универсальности. В основе метода лежит процесс генерации ионов двухвалентного железа путем электрохимического анодного растворения железного скрапа за счет его контакта с коксом и образования гальванической пары.

Под действием кислорода воздуха  $Fe^{2+}$  окисляется до состояния  $Fe^{3+}$  и при повышении pH раствора образуются ультрадисперсные гидроксиды, которые сорбируют тяжелые металлы с последующей их ферритизацией. Образующийся осадок обладает малым произведением растворимости (менее  $10^{-38}$ ), быстро коагулирует с образованием малообводненного компактного продукта, легко отделяемого седиментацией, что делает метод эффективным с точки зрения утилизации и захоронения отходов. Сорбированные ионы тяжелых металлов прочно связываются в решетке образующихся оксидов-гидроксидов железа и практически не десорбируются [2].

Несмотря на широкое использование данного способа очистки сточных вод гальванических производств, в литературе практически отсутствуют сведения об исследованиях химических и электрохимических механизмов процесса. В частности, в литературе отсутствует описание работы короткозамкнутого элемента железо—углерод (кокс). Исследования в этой области целесообразны с точки зрения поиска путей управления процессом, его регулировки и получения технологии для конкретных производств. Изуче-

ние химических и электрохимических процессов, сопровождающих работу гальванокоагулятора, позволяет разработать технологии, которые дадут возможность утилизировать тяжелые цветные металлы.

Цель данной работы – изучение электрохимического механизма действия гальванопары железо—углерод (кокс) путем измерения потенциалов коксового и железного полуэлементов и компримиссного потенциала короткозамкнутой гальванопары в зависимости от pH раствора и наличия в растворе катионов  $Cr^{6+}$  (концентрация хрома (VI) 85 мг/л) и  $Zn^{2+}$  (концентрация цинка — 80 мг/л), что имитирует условия, возникающие в процессе работы гальванокоагулятора.

В опытах использовались образцы из стали "СтЗ" и кокса. Измерения проводили в условиях естественной аэрации (образец из кокса полупогружен в раствор) относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения с помощью цифрового мультиметра "Щ4300" в водопроводной воде, водном растворе  $ZnCl_2$  (содержание  $Zn$  — 80 мг/л), водном растворе  $K_2Cr_2O_7$  (содержание  $Cr$  — 85 мг/л), в водопроводной воде, не содержащей растворенного кислорода (аргон барботировали через раствор, образец из кокса вакуумировали при 300 °С с последующим заполнением аргоном). pH раствора измеряли с помощью универсального иономера "ЭВ-74".

Были получены следующие зависимости (рисунок), позволяющие сделать вывод о реакциях, протекающих на поверхности железа и кокса при их контакте в растворе с pH 2—10, содержащем ионы  $Cr^{6+}$  и  $Zn^{2+}$  в условиях естественной аэрации и в отсутствие растворенного кислорода.

Из величин стационарных потенциалов коксового и железного полуэлементов видно, что при их замыкании на поверхности кокса должна протекать преимущественно катодная реакция, а на поверхности железа — анодная.

Полученная зависимость 4 (см. рисунок) потенциала коксового полуэлемента от pH показывает, что основной редокси-реакцией, проте-

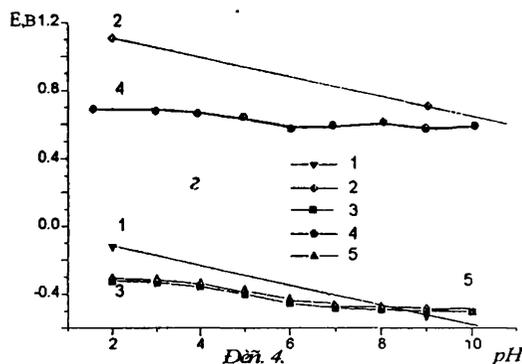
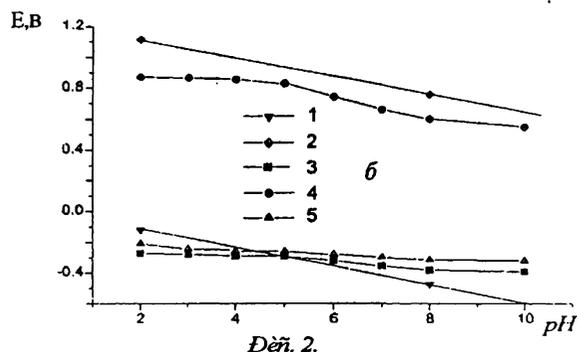
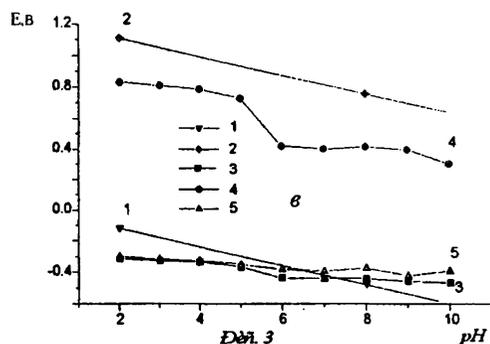
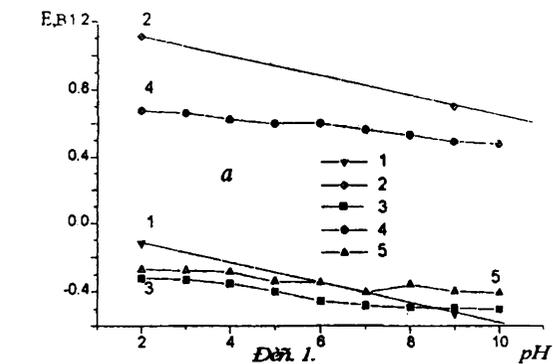
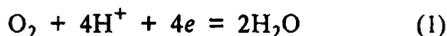
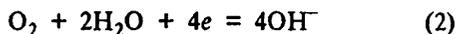


Рис. 1. Зависимости потенциалов от рН водопроводной воды (а), раствора, содержащего 80 мг/л Zn в виде  $ZnCl_2$  (б), 85 мг/л Cr в виде  $K_2Cr_2O_7$  (в), не содержащего растворенного кислорода (водопроводная вода) (г): водородного (1) и кислородного (2) электродов; железа (3); кокса (4); короткозамкнутой гальванопары (5).

кающей на поверхности кокса в условиях азрации, является реакция восстановления кислорода:



в интервале рН 2 — 6 и

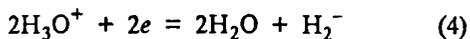


в интервале рН 6 — 10.

Равновесный потенциал реакции восстановления кислорода характеризуется уравнением [3]:

$$E_p = 1.23 - 0.059 \text{ рН, В.} \quad (3)$$

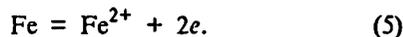
Зависимость  $E_p$  этой реакции от рН показана на рисунке (линии 2). Несовпадение зависимостей 2 и 4 (рисунок, а—в) объясняется одновременным протеканием наряду с реакциями (1) или (2) на поверхности кокса реакций окисления компонентов поверхности (углерод, сера), что ведет к поляризации коксового полуэлемента. Другая термодинамически возможная в данных условиях катодная реакция:



не может протекать в данных условиях с заметной скоростью из-за высокого перенапряжения выделения водорода вследствие окисленного

состояния поверхности кокса [4]. Следовательно, коксовый полуэлемент в гальванопаре кокс—железо в условиях азрации в интервале рН 2—10 может рассматриваться как катод с развитой поверхностью, на котором происходит восстановление кислорода с одновременным подщелачиванием раствора. Из рисунка, г видно, что в отсутствие растворенного кислорода зависимости  $E_{ст}$  кокса от рН не наблюдается, что подтверждает описанные выше предположения о характере электрохимических реакций на поверхности кокса в условиях, моделирующих процесс гальванокоагуляции.

Была получена зависимость 3 (рисунок) потенциала технического железа (в данном эксперименте стали "Ст3") от рН раствора. В интервале рН 2 — 7 потенциал железа зависит от рН раствора, наклон этой зависимости соответствует наклону зависимости 1 равновесного потенциала реакции (4) от рН. Это свидетельствует о том, что измеренный потенциал железа в интервале рН 2 — 7 — коррозионный [5], т.е. в этих условиях железо корродирует с водородной и кислородной деполаризацией, переходя в раствор в виде ионов  $Fe^{2+}$  по реакции



В интервале рН 7 — 10 потенциал железного полужелеза не зависит от рН, значит, в этих условиях коррозии железа с водородной деполяризацией не происходит, но потенциалопределяющей здесь является реакция (5).

Таким образом, механизм действия гальванопары железо—кокс в аэрированных растворах представляет собой коррозию железа с преимущественно кислородной деполяризацией (из-за пренебрежимо малой площади катодных участков поверхности железа, на которых может происходить восстановление водорода по реакции (4) по сравнению с площадью активной поверхности кокса). Причем, по указанной причине катодную и анодную реакции можно считать пространственно разделенными — на поверхности кокса протекает катодная реакция восстановления кислорода с подщелачиванием раствора (реакции (1) и (2)), а на поверхности железа — анодная реакция окисления железа (5).

Из рисунка видно, что наличие в растворе ионов  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  не влияет на механизм действия гальванопары железо—кокс. Следовательно, роль гальванопары железо—кокс при очистке растворов с рН 2—6, содержащих  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , сводится к генерации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  по реакции (5) с одновременным подщелачиванием раствора (реакции (1) и (2)), что ведет к совместному гидратообразованию Fe, Cr, Zn с последующей ферритизацией.

Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко  
НАН Украины, Киев

К увеличению скорости процесса гальванокоагуляции, учитывая особенности протекания катодной реакции, должны повести интенсификации аэрации очищаемого раствора и увеличение удельной поверхности применяемого катодного материала (в данном опыте кокса).

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено механізм дії гальванопари залізо—кокс у процесі гальванокоагуляції. Показано, що присутність у розчині іонів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  не впливає на механізм. Вказано на фактори інтенсифікації процесу гальванокоагуляції.

**SUMMARY.** The mechanism of galvanic pair ferrum—coke action in the galvanocoagulation process has been investigated. It is shown, that the presence of  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  does not affect the mechanism. The factors for the galvanocoagulation process intensification have been pointed out.

1. Феофанов В. А., Жданович Л. П., Луханин Б. С., Милахина М. А. // Разработка и внедрение бессточных систем водопользования и эксплуатация хвостохранилищ. -1984. -№ 27. -С. 44—48.
2. Смирнов Д. Н., Генкин В. Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. -М.: Металлургия, 1980.
3. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. -Киев: Высш. школа, 1984.
4. Береза С. В., Федорова Т. М., Камулбаева М. С. // Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии, эксплуатация хвостохранилищ в условиях водооборота. -1982. -№2 5. -С. 87—95.
5. Колотыркин Я. М. // Химическая промышленность. -1963. -№ 9. -С. 678.

Поступила 09.03.98

УДК 541.135.4

Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, М. К. Виндижева, А. В. Зинин

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ГАДОЛИНИЯ И САМАРИЯ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Методом линейной и циклической вольтамперометрии исследовано электровосстановление хлоридных и хлоридно-фторидных комплексов гадолиния и самария на серебряном, платиновом и вольфрамовом электродах в расплаве  $\text{KCl—NaCl}$  (1:1) —  $\text{NaF}$  (до 10 % (мас.)). Рассчитаны кинетические параметры. Установлено, что в отличие от процессов на серебряном электроде процесс осаждения гадолиния на платиновом электроде предшествует сплавообразование с материалом катода. Показано, что процесс электровосстановления на платиновом электроде хлоридных и хлоридно-фторидных комплексов гадолиния носит необратимый характер. Найдено, что при электровосстановлении самария лимитирующей является стадия переноса заряда, к тому же процесс сопряжен с химической реакцией.

Электрохимический метод получения редкоземельных металлов весьма перспективен. В настоящее время не раскрыты до конца как химическая, так и электрохимическая сторона вопроса о поведении гадолиния и самария в ионных

расплавах. Не установлен механизм и характер электродных процессов [1—8]. Поэтому цель нашей работы — выяснение механизма процесса электровосстановления ионов гадолиния и самария.

© Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, М. К. Виндижева, А. В. Зинин, 2000