

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПРОЦЕСС АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Г. Н. Данилова, И. С. Горелов, В. В. Котов

Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I

Поступила в редакцию 24.12.2012 г.

Аннотация. Для глубокого обезвреживания хромсодержащих сточных вод анодным растворением железа в бездиафрагменном стержневом электролизере получен высокоэффективный сорбент (смесь гидроксидов железа (II) и (III)). Изучено влияние температуры электролита на выход железа по току. Установлено, что максимальный выход железа по току происходит в диапазоне температур 10-40 °С в среде 1-3%-ных растворов хлорида натрия.

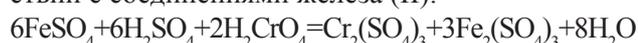
Ключевые слова: электролиз, бездиафрагменный стержневой электролизер, сорбент, гидроксиды железа (II) и (III), выход по току, температура.

Abstract. Highly effective sorbent (the mixture of hydrated oxide ferrum (II) and (III) obtained by ferrum anodic dissolving in diaphragmless rod electrolyzer for deep purification of chrome containing sewage has been developed. The electrolyte temperature influence on ferrum current efficiency has been studied. It has been established that the maximum ferrum current efficiency takes place at temperature range from 10 to 40 °C in 1-3 % sodium – chloride solution.

Keywords: electrolysis, diaphragmless rod electrolyzer, sorbent, current efficiency, hydrated ferrum, temperature.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что эффективное обезвреживание хромсодержащих сточных вод, содержащих соединения хрома (VI), проходит при взаимодействии с соединениями железа (II):



Недостатками такой технологии, препятствующей замкнутому водообороту, являются гидролиз сульфата железа и дополнительная минерализация очищенной воды [2]. Для преодоления этих недостатков ранее нами [3] использован гидроксид железа (II), полученный при анодном окислении железа. Было проведено обезвреживание хромсодержащего модельного раствора с помощью полученного сорбента. Показана возможность практически полной редокс – сорбции Cr(VI) гидроксидом железа (II), полученным при анодном растворении железа в среде хлорида натрия, обладающего депассивирующим эффектом, из раствора с концентрацией хрома 100 мг/л. Однако при этом не было выявлено влияние некоторых параметров процесса на такой важный показатель как выход по току.

Целью данной работы было выявление рациональных концентраций электролита – хлорида натрия и определить диапазон температур, при

которых наблюдался максимальный выход железа (II) по току.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электролиз проводили в бездиафрагменном электролизере стержневого типа, анод которого выполнен из железа (сталь 20). Площадь поверхности торца электрода равнялась 3.14 см². Расстояние между электродами составляло 1.0 мм. Процесс проводили в гальваностатическом режиме при рециркуляции хлорида натрия в межэлектродном пространстве электролизера.

Сила тока определялась амперметром, напряжение вольтметром В7-16А, скорость задавалась плунжерным насосом НД-400. Температура фиксировалась ртутным термометром, встроенным в термостатированную расходную емкость. Концентрация железа (II) и (III) определялась фотоэлектроколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой. [4].

Исследования проводились при плотности тока 1.0 А/см² и линейной скорости электролита 5.0 м/с. Получение сорбента осуществлялось в изотермическом режиме. Температура прокачиваемого в межэлектродном пространстве электролита изменялась от 5 до 60 °С. Концентрации электролита (NaCl) составляла 0.05; 0.3; 1.0; 3.0 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты влияния температуры на выход железа (II) по току приведены на рис. 1.

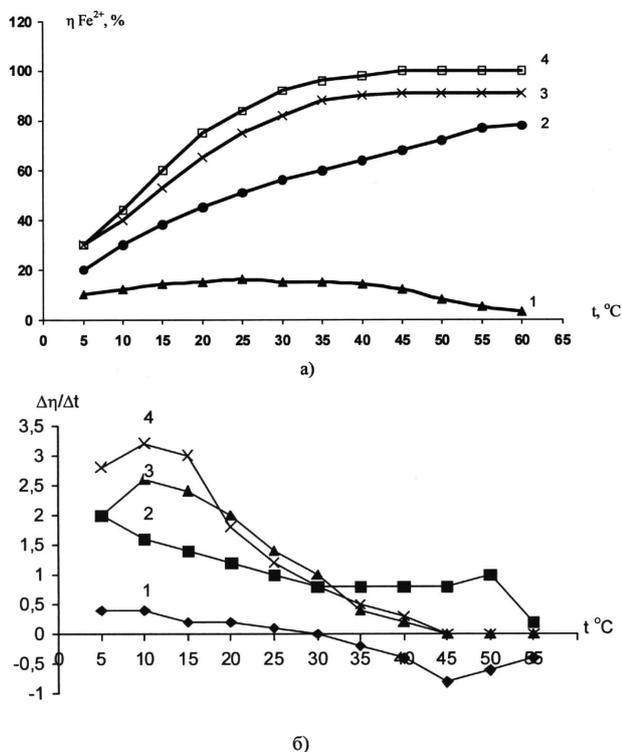


Рис. 1. Зависимость выхода железа (II) по току от температуры электролита различной концентрации, %: 1 – 0.05, 2 – 0.30, 3 – 1.00, 4 – 3.00. Обозначения: а) – интегральная, б) – дифференциальная

Из рисунка 1а следует, что повышение температуры в заданном интервале увеличивает выход по току железа (II) и тем в большей степени, чем выше концентрация хлорид-ионов в подвергаемом электролизу растворе. Исключением являются данные для обедненного хлоридом натрия рас-

творя с концентрацией соли 0.05%, когда, начиная с температуры 40 °С, выход по току начинает снижаться.

Зависимости (рис. 1а) имеют различный наклон к оси абсцисс при разных температурах, что указывает на различную интенсивность процесса растворения железа. Более точно интенсивность процесса может быть выявлена по дифференциальным кривым $\Delta\eta/\Delta t - t$ °С (рис. 1б).

В случае высокого содержания хлорида натрия в растворе (1-3%) на кривых наблюдаются максимумы в диапазоне температур 10-20 °С, а отсутствие прироста выхода железа (II) по току – при температуре 40-45 °С. В случае более низкого содержания соли в растворе (0.3%) значение производной гораздо ниже, максимум отсутствует и наблюдается незначительный прирост во всем интервале температур. При концентрации соли 0.05% и температуре более 30 °С производные имеют отрицательные значения, что, как указывалось выше, связано с пассивацией электрода. Полученные результаты подтверждаются фотографиями срезов (рис. 2). В случае содержания в растворе NaCl 0.05% наблюдается полное покрытие поверхности электрода образующимися оксидами (рис. 2а). В случае содержания в растворе NaCl как 1, так и 3%, поверхность электрода блестящая (с полным отсутствием пассивации) с выступами, которые связаны, по-видимому, с неоднородностью кристаллической решетки железа (рис. 2б,в). Присутствие хлорид-ионов в растворе при анодном растворении железа является как раз тем случаем, по мнению авторов [5], когда анион участвует не только в процессе хемосорбции, но и в процессе получения ионов железа. Известно, что даже в случае пассивации поверхности анода содержащиеся в растворе Cl^- – ионы вытесняют сорбированные ранее в результате хемосорбции



Рис. 2. Фотографии срезов с торца анода. Обозначения: концентрация NaCl, %: а – 0.05, б – 1.0, в – 3.0

ОН⁻ – ионы с поверхности электрода вследствие их более сильного сродства к железу [6]. Ранее запассивированный анод переходит в активное состояние. Это явление может охватывать всю поверхность или ее часть, в зависимости от концентрации хлорид-анионов в растворе, что подтверждается данными, показанными на рис. 2.

Одновременно определяли выход железа (III) по току (рис. 3). Образование железа (III), по-видимому, связано со следующим обстоятельством. Ввиду неоднородности поверхности анода на ее выступах напряженность электрического поля достигает потенциала, необходимого для окисления хлорид-иона до Cl₂, который взаимодействуя с водой образует гипохлорит натрия (NaClO). При разложении гипохлорита натрия образуется атомарный кислород, который напрямую окисляет железо (II) до железа (III). Вероятность такого процесса чрезвычайно высока при интенсивном электролизе (плотность тока 1.0 А/см², высокие концентрации NaCl – 1-3 % и рецикл электролита). При этом возможна хемосорбция вновь образовавшегося кислорода на поверхности анода. Подтверждением этого являются фрагменты запассивированной поверхности на срезах с торца анода (рис. 2)

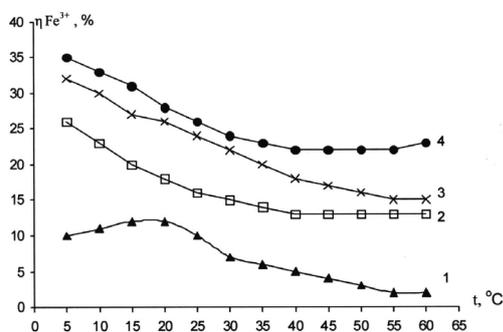


Рис. 3. Зависимость выхода железа (III) по току (η , %) от температуры электролита различной концентрации, %: 1 – 0.05, 2 – 0.30, 3 – 1.00, 4 – 3.00

Следует отметить, что во всем исследуемом диапазоне температур (5 - 60 °C) уменьшаются значения выхода железа (III) по току для большинства концентраций на 11.0-12.5% (рис. 3). Снижение выхода по току железа (III) с повышением температуры связано с уменьшением растворимости кислорода.

Отношение выходов по току Fe(II)/Fe(III) от температуры приведено на рисунке 4. Данные показывают, что полезный процесс образования железа (II) преобладает в случае больших концентраций соли в растворе в интервале темпера-

тур 10-40 °C. При более высоких температурах 50-60 °C отношение выходов по току Fe(II)/Fe(III) выше в случае содержания хлорида натрия 0.3%, что, по-видимому, связано с меньшей интенсивностью образования свободного хлора, а следовательно, NaClO и O₂. Однако более низкие абсолютные значения выходов по току Fe(II) (рис. 1) не позволяют считать данную концентрацию (0.3%) оптимальной.

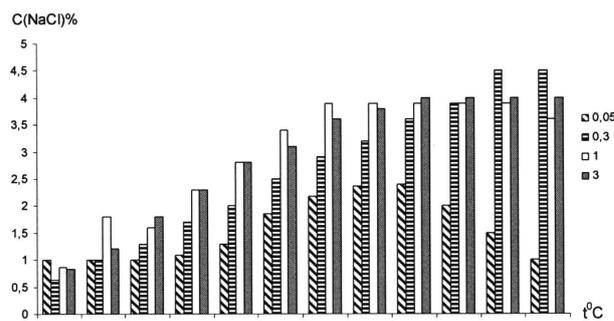


Рис. 4. Зависимость отношения выходов по току железа (II) к железу (III) от температуры при различных концентрациях электролита, %: 1 – 0.05, 2 – 0.30, 3 – 1.00, 4 – 3.00

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние концентрации электролита и температуры на эффективность процесса анодного растворения железа с целью получения высокоэффективного редокс-сорбента.

Показано, что максимальные значения выхода по току наблюдаются при содержании хлорида натрия в растворе – 1-3%.

Наилучшие показатели процесса имеют место в интервале температур от 10 до 40 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А.Проскуряков, Л.И. Шмидт. — Л.: Химия, 1977. — 464 с.
2. Петров Е.Г. Глубокая очистка хромосодержащего стока алюмосиликатным адсорбентом / Е.Г. Петров, А.Е. Заикин // Водоснабжение и санитарная техника. — 2006. — № 10. — С. 33-35.
3. Данилова Г.Н. Технологические особенности получения высокоэф-фективного сорбента для очистки хромосодержащих сточных вод / Г.Н. Данилова // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2001. — Т.1. — Вып. 3. — С. 830-833.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю.Лурье. — М.:Химия, 1984. — 448 с.

5. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. — М.: Металлургия, 1985. — 88 с.

6. Кабанов Б.Н. Растворение и пассивация железа в растворах щелочи / Б.Н. Кабанов, Д.И. Лейкис // Докл. АН СССР. — 1947. — Т.5, №8. — С. 1685-1690.

Котов Владимир Васильевич — доктор химических наук, профессор кафедры химии ФГБОУ ВПО ВГАУ имени императора Петра I; e-mail: chem@agrochem.vsau.ru

Kotov Vladimir V. — Professor, Doctor of Chemistry, FSEI HPE VSAU of Emperor Peter I; e-mail: chem@agrochem.vsau.ru

Горелов Иван Стефанович — зав. лаборатории кафедры химии, ФГБОУ ВПО ВГАУ имени императора Петра I; e-mail: gorelov-ivan2007@yandex.ru

Gorelov Ivan S. — Head of the Chemistry Laboratory, FSEI HPE VSAU of Emperor Peter I; e-mail: gorelov-ivan2007@yandex.ru

Данилова Галина Николаевна — ассистент кафедры химии, ФГБОУ ВПО ВГАУ имени императора Петра I; e-mail: elena2280@yandex.ru

Danilova Galina N. — Assistant Professor, department of Chemistry, FSEI HPE VSAU of Emperor Peter I; e-mail: elena2280@yandex.ru