

ПУТИ СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГОЗАТРАТ ПРИ СИНТЕЗЕ ФЕРРАТОВ

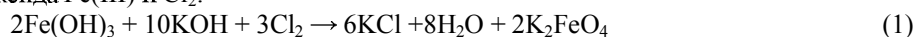
Головко Д.А., канд. хим. наук, доцент
ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепропетровск

Рассмотрены технологические решения, направленные на уменьшение энергоёмкости электрохимического процесса получения ферратов(VI) щелочных металлов. Показано, что применение конструктивных новшеств в аппаратном оформлении процесса наряду с целенаправленным изменением параметров электролиза позволит существенно снизить энергозатраты при синтезе соединений Fe(VI).

Technological solutions aimed at reducing the energy intensity of the electrochemical process of generation ferrate (VI) of alkali metals have been considered. It is shown that the use of design innovations in hardware design process, along with targeted changes in the parameters of electrolysis will significantly reduce energy consumption in the synthesis of compounds of Fe (VI).

Ключевые слова: энергозатраты, феррат(VI), анодное растворение, щелочная среда, выход по току.

Введение. Соединения Fe(VI), т.н. ферраты(VI) являются перспективными “зелеными” окислителями с широким спектром применения [1-3]. Ферраты щелочных металлов получают, в основном, двумя способами – химическим (окисление соединений Fe(III) с помощью газообразного хлора) и электрохимическим (электроокисление Fe⁰ до Fe(VI)). В последнее время способ, основанный на взаимодействии гидроксида Fe(III) и Cl₂:



и отличающийся большим количеством отходов, встречает все больше противников [1,2], что продиктовано экологическими и экономическими соображениями.

Наиболее перспективным способом получения ферратов считается [2,3] транспассивное растворение железосодержащих анодов в концентрированных растворах гидроксидов щелочных металлов под действием постоянного электрического тока:



При его разработке основное внимание уделялось только анодному процессу [2-4]. Процесс электросинтеза соединений Fe(VI) может быть организован как с разделением катодного и анодного пространств с помощью диафрагм или мембран [2-4], так и без такового [5]. До настоящего времени не установлено какой из них является менее энергозатратным. Следует заметить, что ранее аспекты снижения энергетических затрат в технологиях синтеза соединений Fe(VI) в научной литературе практически не рассматривались. Между тем, такое положение дел не оправданно, поскольку именно большие энергозатраты, и как следствие высокая себестоимость ферратов(VI), во многом сдерживают их широкомасштабное производство и применение.

Данная работа посвящена поиску технологических решений, направленных на уменьшение энергоёмкости электрохимического способа получения ферратов(VI) щелочных металлов.

Методика эксперимента. Ферраты получали путем электрохимического окисления анодов, изготовленных из стали марки Ст3, в концентрированных растворах гидроксидов натрия или калия (14 М ОН⁻). Концентрацию соединений Fe(VI) в растворе определяли по методике, подробно описанной в [6]. Микрофотосъемку газовых пузырьков, выделяющихся при электролизе, проводили по методу светлого поля через окуляр микроскопа МБС-9 с использованием цифровой фотокамеры Canon A570 IS и импульсной вспышки Sigma EF500S. Поляризационные измерения выполнены с помощью комплекта импульсного потенциостата ПИ-50-1.1. Замеры разности потенциалов выполнены с использованием цифрового вольтметра В7-35. Температуру задавали и поддерживали с помощью ультратермостата U-4.

Результаты и обсуждение. Энергетические затраты на производство ферратов во многом зависят от величины напряжения на электролизере и, очевидно, что его снижение является одной из приоритетных задач для рациональной организации электросинтеза соединений Fe(VI). Напряжение ΔU на монополярной электрохимической ячейке при постоянной силе тока I можно представить в следующем виде:

$$\Delta U = E_a - E_k + E_d + E_c + IR_e + IR_m + IR_{Me} \quad (3)$$

где E_a и E_k – потенциалы анода и катода;

E_d и E_c – величины диффузионной и концентрационной поляризации;

R_e , R_m и R_{Me} – сопротивления электролита, мембраны и металлов соответственно.

В [7] показано, что величины E_d и E_c пренебрежимо малы по сравнению с другими слагаемыми в уравнении (3). Также относительно небольшую величину имеет произведение IR_{Me} . Естественно, что для бездиафрагменных электролизеров величина IR_m равняется нулю.

Как уже упоминалось выше, на аноде протекает процесс ионизации железа с образованием анионов феррата FeO_4^{2-} (реакция 2), который сопровождается побочной реакцией выделения кислорода:



В зависимости от условий электролиза и состава электродного материала, выход по току феррата меняется в широких пределах, но как правило, не превышает 60% [2,3]. На катоде основным процессом является электрохимическое выделение водорода:



Было установлено, что при длительном электролизе в бездиафрагменном аппарате на катоде наблюдается отложение губчатых осадков железа. Металлическое железо образуется в результате сложного многостадийного процесса электровосстановления анионов FeO_4^{2-} , протекающего в соответствии с реакционной схемой:



что подтверждается наличием характерных максимумов на вольтамперной кривой (рис. 1) при развертке потенциала в катодную область.

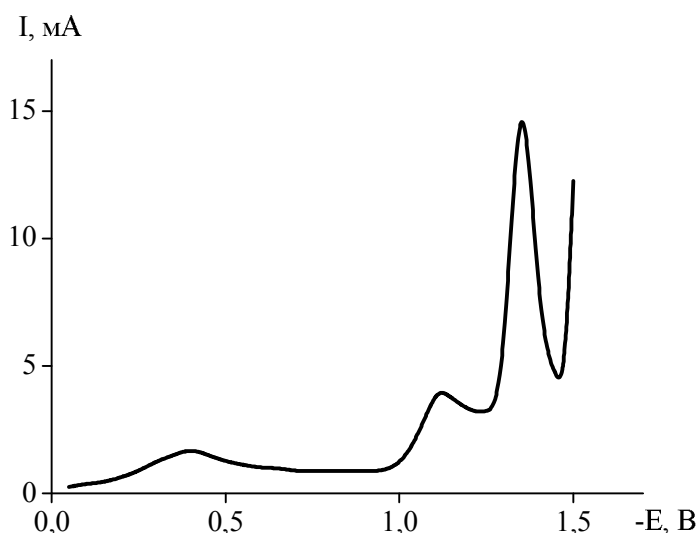


Рис. 1 – Кинетика электровосстановления аниона FeO_4^{2-} в 14 М NaOH на стальном электроде

Первая волна ($E = -0,4$ В) соответствует переходу $Fe(VI) \rightarrow Fe(III)$, вторая ($E = -1,15$ В) связана с восстановлением соединений $Fe(III)$ в $Fe(II)$, а третья ($E = -1,4$ В) – обусловлена формированием осадка Fe.

Поскольку при этом расходуется целевой продукт, то очевидно, что $VT_{Fe(VI)}$ будет меньшим и необходимо принимать меры для устранения нежелательных потерь ферратов, вызванных восстановлением их на катоде. Последнее достигается при использовании электролизеров с разделенными пространствами. Наилучший эффект зарегистрирован для катионообменных мембран, когда проникновение анионов FeO_4^{2-} в католит становится невозможным. При этом исключается также протекание таких побочных реакций, как электровосстановление гидроксокомплексов некоторых амфотерных металлов, которые могут присутствовать в системе в виде примесей:



В противном случае модифицирование поверхности катода цинком, оловом или свинцом в ходе реакций (7 – 9), приводило бы к существенному росту перенапряжения выделения водорода $\eta(\text{H}_2)$ и соответственно увеличению энергозатрат. Кроме того использование разделенных пространств предотвращает также восстановление на катоде оксоанионов марганца и хрома, которые могут переходить в раствор при растворении анода.

Известно, что падение напряжения в мембране ΔU_m можно оценить по формуле:

$$\Delta U_m = \frac{Ih\beta^2}{\chi PS}, \quad (10)$$

где I – ток, А;

h – толщина мембраны, м;

β – коэффициент извилистости пор;

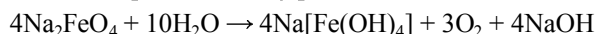
χ – удельная электрическая проводимость электролита, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$

P – объемная пористость (отношение объема пор к кажущемуся объему диафрагмы);

S – площадь поверхности мембраны, м^2 .

Расчет, выполненный по (10), показывает, что при $I = 1$ А; $h = 5 \cdot 10^{-4}$ м; $\beta = 1,5$; $\chi = 33 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $P = 0,5$ и $S = 20 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, величина $\Delta U_m = 34$ мВ, что составляет всего ~ 1,5 % от общего баланса напряжения.

Закономерности выделения водорода в щелочных растворах изучались достаточно подробно как в теоретическом плане, так и для решения прикладных задач, в частности для электролиза воды [7]. Несмотря на то, что для промышленного производства водорода и кислорода применяются растворы, содержащие ~ 8 М ОН^- , а для получения ферратов – 14 – 16 М ОН^- , ранее разработанные рекомендации по снижению величины $\eta(\text{H}_2)$ [7], можно использовать и в более концентрированных электролитах. Естественно, что для уменьшения энергетических затрат следует применять электродные материалы с низким перенапряжением выделения водорода. Использование платиновых металлов, имеющих лучшие показатели по $\eta(\text{H}_2)$, является нецелесообразным с экономической точки зрения, поэтому в качестве катодов можно рекомендовать электроды, изготовленные из малоуглеродистой стали или никеля с шероховатой поверхностью, поскольку именно на шероховатых электродах величина $\eta(\text{H}_2)$ ниже, чем на гладких. Необходимо также добавить, что при повышении температуры на каждый градус величина перенапряжения снижается примерно на 2 – 4 мВ [7]. Вместе с тем, проведение процесса при повышенных температурах может негативно сказываться на устойчивости растворов феррата натрия, которые, как известно, склонны к самопроизвольному разложению:



Вместе с тем K_2FeO_4 более стабилен даже при относительно высоких температурах электролита, поэтому растворы КОН могут быть полноценной заменой для синтеза более распространенным растворам NaOH.

Присутствие в системе газовых пузырьков, уменьшающих сечение электролита и удлиняющих путь силовых линий тока, приводит к увеличению электрического сопротивления электролита R_e . Пузырьки кислорода и водорода, генерированные в ходе электрохимических реакций (4) и (5) в течение некоторого промежутка времени находятся внутри жидкой фазы, образуя газовую эмульсию. Было установлено, что во время электролиза движение большинства пузырей (особенно мелких и средних размеров) от поверхности электрода до границы раздела раствор/воздух происходит по весьма сложной траектории, которая только в начале пути имеет ожидаемую вертикальную составляющую. Пузырьки движутся вдоль поверхности электродов вверх со скоростью v гораздо большей, чем это следует из расчетов по уравнению Стокса:

$$v = \frac{d^2(\rho_2 - \rho_1)g}{18\eta}, \quad (10)$$

где d – диаметр пузырька, м;

ρ_2 и ρ_1 – плотности жидкости и газа соответственно, $\text{кг}/\text{м}^3$;

η – вязкость жидкости $\text{Па} \cdot \text{с}$;

g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$.

Так, согласно (10), теоретическая скорость всплытия пузырька диаметром 100 мкм в 14 М растворе гидроксида натрия при 20° С составляет $4,5 \cdot 10^{-4}$ м/с, что меньше примерно на порядок по сравнению с экспериментально наблюдаемой величиной. Было также установлено, что скорость движения многих пузырьков в процессе электролиза слабо зависит от их размера, что противоречит (10) и определяется, в основном, перемещением циркулирующих потоков жидкости, т.е. пузырьки движутся не в неподвижной среде, а внутри подвижных слоев электролита. Достигнув поверхности электролита, часть газовых пузырьков, увлекаемая потоками электролита, направляется вглубь раствора по сферической траектории

и затем вдоль поверхности электрода снова вверх и т.д. После отключения поляризующего тока циркуляционные потоки заметно ослабевают, а через некоторое время и вовсе исчезают, скорости движения пузырьков газа при этом существенно уменьшаются и становятся близкими к расчетным.

Газонаполнение электролита можно рассчитать по формуле:

$$b = V_g / (V_{ж} + V_g), \quad (11)$$

где b – газонаполнение;

V_g – суммарный объем газов в системе;

$V_{ж}$ – объем жидкой фазы в газовой эмульсии.

Очевидно, что с ростом величины b , возрастают также IR_e , ΔU и соответственно энергозатраты, поэтому необходимо стремиться к уменьшению газонаполнения. Исходя из анализа уравнения (11) можно утверждать, что газонаполнение должно снижаться при уменьшении объема газовой фазы и увеличении объема жидкости. Кроме того, экспериментально доказано, что газонаполнение снижается с уменьшением плотности тока, вязкости электролита и высоты электродов [7]. В [7] также показано, что с ростом температуры вплоть до 70 – 80° С величина b практически не изменяется.

Падение напряжения в газонаполненном электролите ΔU_e имеет следующий вид:

$$\Delta U_e = \frac{KI}{\chi S_e}, \quad (12)$$

где K – коэффициент газонаполнения;

I – Сила тока, А;

l – Расстояние между электродами, м;

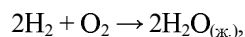
χ – удельная электрическая проводимость электролита, Ом⁻¹·м⁻¹

S_e – Сечение электролита, м².

В свою очередь коэффициент газонаполнения может быть выражен как отношение сопротивлений электролита с пузырьками (R_e) и без них (R_e^0): $K = R_e / R_e^0$. Было найдено, что для изученных условий электролиза при $l = 2 \cdot 10^{-2}$ м и $S_e = 20 \cdot 10^{-4}$ м² газонаполнение в 14 М растворе гидроксида натрия не превышает 9 %, тогда согласно (12) ΔU_e составляет 0,032 В при 0,1 А и 0,33 В при 1 А. Следовательно, основной вклад в величину ΔU вносят перенапряжения катодного и анодного процессов и падение напряжения в электролите. Прямые энергозатраты на синтез ферратов составляют 17,04 кВт·ч/кг Na₂FeO₄ (бездиафрагменный электролизер) и 4,26 кВт·ч/кг (электролизер с мембраной). Поэтому несмотря на то, что конструкция электролизеров с разделенными пространствами более сложна, применение бездиафрагменных аппаратов для рентабельного производства нецелесообразно.

Реакции, протекающие в катодном пространстве с точки зрения энергосбережения не менее важны, чем процессы, имеющие место в анодном отсеке. Кроме классических вопросов, связанных со снижением энергозатрат за счет применения материалов с низким значением $\eta(\text{H}_2)$ и уменьшения газонаполнения, есть проблема утилизации водорода, которой не уделяется должного внимания. Ранее во многих электрохимических производствах, где водород был побочным продуктом, его использование не предусматривалось и он попросту выбрасывался в атмосферу. Последнее было обусловлено высокими затратами на очистку, компримирование, хранение и транспортировку водорода. В настоящее время перспективность рационального использования водорода не вызывает сомнений, особенно, если потребление H₂ возможно организовать на месте его производства. В этой связи использование попутного водорода, образующегося в процессе электролиза, может быть весьма удачным примером для снижения энергоемкости производства соединений Fe(VI). Действительно, как показывают расчеты при получении каждого кг Na₂FeO₄ образуется до 800 л H₂. Как упоминалось выше, одним из главных вопросов является качество газа. Показано, что при получении ферратов в 14 – 16 М растворах NaOH, основными примесями попутного водорода являются водяные пары, щелочной туман и кислород. Установлено, что чистота H₂ существенно зависит от способа (с разделением электродных пространств или без такового) и условий электролиза (в основном плотности тока) и практически не зависит от катодного материала (платина, никель, углеродистая сталь). Так, в бездиафрагменном аппарате содержание водорода в отходящем газе лежит в пределах 67– 80 % (остальное кислород), и зависит от материала железосодержащего растворимого анода. Напротив, при проведении процесса с разделенными пространствами с помощью диафрагмы или мембраны, чистота водорода намного выше (96,0 – 99,9 %) и материал анода практически не оказывает влияния на чистоту водорода. Важно заметить, что качество электролитического водорода очень высокое, поскольку его очистка от щелочного тумана осуществляется достаточно просто, а незначительное количество водяных паров не является помехой для его использования, например, в топливных элементах ТЭ. Применение ТЭ позволит восполнить часть электроэнергии, израсходованной на синтез ферратов. Экономия будет тем выше, чем больше КПД ТЭ. Попутный водород может быть использован также в качестве экологически чистого топлива для

поддержания температуры щелочного электролита, необходимой для ведения процесса синтеза в оптимальном режиме. Известно, что сжигание водорода сопровождается выделением большого количества тепла – так реакция:



протекающая при стандартных условиях, дает примерно 142,9 МДж/кг H_2 . Установлено, что применение повышенных температур приводит к существенному росту $\text{ВТ}_{\text{Fe(VI)}}$ при использовании вместо растворов гидроксида натрия растворов КОН со специальными добавками, повышающими перенапряжение выделения кислорода (рис. 2).

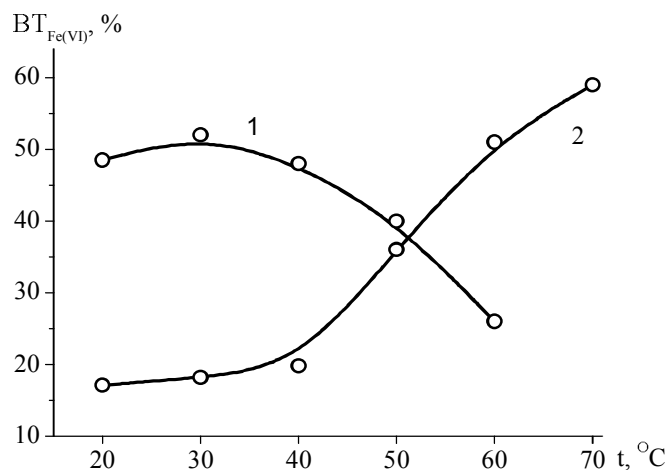


Рис. 2 – Зависимость выхода по току ферратов натрия (1) и калия (2) от температуры

Целесообразно водород, образующийся в ходе реакции (5), направлять в специальные котлы для сжигания, в которых происходит нагрев электролита, поступающего по трубопроводу из анодного пространства и обратно возвращающегося в зону реакции. Следует добавить, что при использовании растворов КОН ферраты можно получать в кристаллическом виде *in situ*, т.е. в одну стадию. Это позволит существенно упростить существующий технологический процесс электролиза и в конечном итоге также будет способствовать минимизации затрат на производство.

Выводы. Рассмотрены пути снижения энергозатрат при получении ферратов электрохимическим способом. Показано, что для производства ферратов целесообразным является применение электролизеров с разделенными катодным и анодным пространствами. Предложено использовать электролитический водород, попутно образующийся в катодном пространстве, в топливных элементах для восполнения части электроэнергии, расходуемой при электролизе ферратов или сжигать его в специальных котлах для поддержания оптимальной температуры электролита.

Литература

1. Sharma V.K Ferrates: synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment // Oxford University Press, 2008. – 509 p.
2. Alsheyab M., Jiang Jia-Qia, Stanford C. On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review // Journal of Environmental Management. – 2009. – Vol. 90. – P. 1350 – 1356.
3. Bouzek K., Roušar I. Influence of anode material on current yields during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution Part I: Current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate (VI) in concentrated alkali hydroxide solutions // J. Applied Electrochemistry – 1996. – Vol. 26, № 9. – P. 919 – 923.
4. Xu C., Chen R., Zheng X., Chen Zh. Preparation of a sodium alginate-poly(vinyl alcohol)-chitosan bipolar membrane and its application in the electrogenerating of ferrate(VI) // Journal of applied polymer science. – 2008. – vol. 107, №5. – P. 3076–3082
5. Патент 2422557 РФ, МПК С25В1/00 Способ получения растворов феррата (VI) натрия / Сизиков А.М., Мамай А.В.

- Golovko D. A., Sharma V. K., Pavlova O. V., Belyanovskaya E. A., Golovko I. D., Suprunovich V. I., Zboril R. Determination of submillimolar concentration of ferrate(VI) in alkaline solutions by amperometric titration // Central European Journal of Chemistry – 2011. – Vol. 9, № 5. – P. 808 – 812.
- Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. – М., Химия: 1970. – 264с.

УДК 532.137: 666.97

ДОСЛІДЖЕННЯ РОБОТИ МЕХАНІЧНИХ ДИСПЕРГАТОРІВ

**Корнієнко Я.М., д.т.н., проф., Мартинюк О.В., зав. лаб., Михальчук О.Д., асистент,
Мельник М.П., магістрант, Семененко Д.С., магістрант, Гайдай С.С., магістрант
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
м. Київ**

Проведено експериментальне дослідження процесу диспергування гетерогенної системи механічними диспергаторами конічного та дводискового типів. Встановлено залежності щільності масового розподілення від довжини різних типів диспергаторів.

Ключові слова: диспергування, гетерогенна система, концентрація, розподілення, суха речовина.

Experimental researches of process of dispergating of heterogeneous systems are carried out by mechanical dispergators of conical and twodisk type. Dependence of density of weight distribution from length of different types of dispergators was ascertained.

Ключові слова: диспергування, гетерогенна система, концентрація, розподілення, суха речовина.

Keywords: dispergation, a heterogeneous phase, concentration, distribution, model liquid.

Загальною науковою проблемою є створення умов для протидії глобальній продовольчій кризі, яка загострюється в третьому тисячолітті, що зумовлює необхідність впровадження принципів раціонального землекористання. В першу чергу це відноситься до збереження родючості ґрунтів. Традиційні способи внесення мінеральних добрив в сучасних умовах інтенсивної експлуатації ґрунтів є неефективними тому, що сприяють засоленню ґрунтів і не відновлюють балансу гумусу. Тому розроблення способу одержання орґано-мінеральних добрив, що містять мінеральні поживні речовини та стимулюючі домішки, співвідношення яких визначається клімато-екологічними умовами є актуальним, а їх застосування сприятиме збереженню родючості ґрунтів та збереження екологічної рівноваги.

Реалізація цих задач пов'язана із створенням твердих композитів з пошаровою структурою на нано рівні. Внаслідок цього досягається рівномірне розподілення по всьому об'єму мінеральних і особливо гумінових речовин (вміст яких не перевищує 2%) [1].

Постановка задачі та аналіз попередніх досліджень

Існують способи зневоднення гомогенних систем диспергуванням розчинів за допомогою різного типу форсунок [2]. У випадку утворення азотно-кальцієво-гумінових твердих композитів необхідно розпилювати гетерогенні системи з високим вмістом суспендованих твердих частинок для яких форсунки є непридатними.

Окрім того, в реальних процесах зневоднення і гранулоутворення при застосуванні техніки псевдозрідженого шару для запобігання локальних зон перезволоження необхідно збільшувати область розпилення рідкої фази [3]. Тому задача розроблення способу розпилення гетерогенної рідкої фази з розширеною зоною дії і конструкції механічного диспергатора є актуальною.

Метою дослідження є: експериментальне визначення впливу конструктивних особливостей диспергатора на рівень диспергування гетерогенних систем.

Виклад основного матеріалу

Попередніми дослідженнями встановлено, що найбільш прийнятною для диспергування композитних розчинів є конічна форма диспергатора, який забезпечував ефективне розпилення рідкої фази при, відносно, невеликих витратах рідкої фази тому, що розпилення проходить через крайку ротора. Це призводить до виникнення локального перезволоження в псевдозрідженому шарі і, в подальшому, до агломерації твердих частинок і згодом налипання утворених агломератів на внутрішніх стінках апарата. Внаслідок перезволоження знижується міцність гранул та збільшується пилоутворення. Для усунення цих недоліків запропоновано нові конструкції диспергаторів.