

УДК 621.359.7

ОТРИМАННЯ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ ПРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІЙ ПЕРЕРОБЦІ ЕЛЮАТІВ, ЩО МІСТЯТЬ СУЛЬФАТИ

І. М. Трус

Аспірант*

E-mail: inna.trus.m@gmail.com

В. М. Грабітченко*

E-mail: shymasya.mail.ru

М. Д. Гомеля

Доктор технічних наук, професор, завідуючий
кафедрою*

E-mail: m.gomelya@kpi.ua

*Кафедра екології та

технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, корп. №4, м. Київ, Україна, 03056

Приведені результати, отримані при електрохімічній переробці розчинів сірчаної кислоти. Показано, що при використанні двохкамерного електролізера, розділеного на дві частини аніонною мембраною МА-41, в процесі електролізу концентрацію сірчаної кислоти можна підвищувати від 0,1÷1,0 до 7÷9 Н. Ефективність процесу залежить від концентрації кислоти в катодній зоні і від вихідної концентрації кислоти в анодній зоні

Ключові слова: електродіаліз, електроліз, зворотний осмос, іонний обмін, концентрування, знесолення, переробка елюатів

Приведены результаты, которые получены при электрохимической переработке растворов серной кислоты. Показано, что при использовании двухкамерного электролизера, разделенного на две части анионной мембраной МА-41, в процессе электролиза концентрацию серной кислоты можно повышать от 0,1 ÷ 1,0 до 7 ÷ 9 Н. эффективность процесса зависит от концентрации кислоты в катодной зоне и от исходной концентрации кислоты в анодной зоне

Ключевые слова: электродиализ, электролиз, обратный осмос, ионный обмен, концентрирование, обессоливание, переработка элюатов

1. Вступ

Проблема раціонального водоспоживання останнім часом загострюється як в світі так і на Україні зокрема. Обумовлено це тим, що найскладніші проблеми водопідготовки та водоочищення не знаходять ефективних рішень. На сьогодні широко рекламуються та використовуються як локальні так і промислові установки іонообмінного та баромембранного знесолення води. Проте не дивлячись на досконалість їх конструкцій, автоматизацію технологічних процесів, у більшості випадків проблему переробки регенераційних розчинів або концентратів не вирішено. Скид таких розчинів в каналізацію, чи у природні водойми призводить до значного засолення води. Це добре видно по різкому підвищенні мінералізації води в густо заселених промислових регіонах. Власне, це є головною причиною зацікавленості дослідників проблемами пом'якшення, знесолення води, переробки засолених елюатів [1 – 6]. Проте реагентні методи переробки концентратів та елюатів потребують використання дорогих реагентів, таких як високоосновні алюмінієві коагулянти, а їх застосування має певні обмеження. Більш універсальними є методи електролізу та електродіалізу. Так в літературі описані результати дослідів по отриманні розчинів кислот та лугу при переробці розчинів солей в електролізерах з іонообмінними мембранами [7 – 10]. Автори роботи [7] детально вивчили процеси отримання сірчаної кислоти та лугу в трикамерному

електролізері з катіонообмінною та аніонообмінною мембранами. Проте в ряді робіт [8 – 10] було показано, що процес електрохімічного отримання кислот та лугу має певні обмеження за концентраціями реагентів. Задовільні результати за виходами по струму отримано при досягненні концентрацій кислот та лугу на рівні 5÷10%. Подальше підвищення концентрацій реагентів супроводжується різким зниженням виходу як кислот так і лугу. За таких низьких концентрацій кислот та лугу їх можна використовувати безпосередньо в місцях виробництва, але транспортувати такі розведені розчини недоцільно.

Метою даної роботи було вивчення процесів повторного електролізу розведених розчинів сірчаної кислоти для їх концентрування до 30÷40%, що суттєво розширить можливості використання отриманої електролізом сірчаної кислоти.

2. Методи та результати досліджень

Враховуючи те, що при електролізі розчинів, що містять сульфати в трикамерному електролізері [8] утворюються розчини сірчаної кислоти концентрацією до 5÷10%, в якості модельних розчинів в катодній області використовували розчини сірчаної кислоти концентрацією 0,1÷2,0 г-екв/дм³. В анодній області використовували розчини з кислотністю від 1÷8 г-екв/дм³.

Для електролізу використовували двокамерний електролізер (об'єм камери 100 см³) з аніонною мембраною МА-41. Катод – пластина із нержавіючої сталі 12Х18Н10Т. Анод – свинцева пластина. Площа електродів $S_k = S_A = 0,11$ дм². Електроліз проводили при силі струму 0,2÷3,0 А, напрузі 2÷20 В.

При проведенні електролізу через однакові проміжки часу контролювали кислотність в катодній та анодній зонах, об'єми розчинів в катодній та анодній зонах.

Вихід за струмом розраховували як відношення реальної кількості речовини, перенесеної при електролізі, до теоретично розрахованої за законом Фарадея [10].

В даному експерименті розведені розчини сірчаної кислоти розміщували в катодній області. Концентрування кислоти відбувалося в анодній області за рахунок дифузії сульфат аніонів з катодної області в анодну через аніонообмінну мембрану МА-41. В даному випадку в обох камерах електролізера підтримувалось кисле середовище, тому в катоді були відсутні гідроксид аніони, які могли б конкурувати із сульфатами, при дифузії через аніонну мембрану. Основним катодним процесом було відновлення протонів до вільного водню. На аноді відбувалось окислення води з виділенням кисню та утворенням протонів.

На першому етапі досліджень в катодну і анодну камери поміщали 1Н розчин сірчаної кислоти. При цьому в катодній області підтримували кислотність в межах 0,65÷1,00 г-екв/дм³. Електроліз проводили протягом 28 годин. Результати приведені на рис. 1. Як видно з рисунку за час електролізу кислотність аноліту зростає до 7,5 г-екв/дм³ (36,75%). Не дивлячись на відсутність в катоді гідроксид аніонів, вихід по струму на початку процесу сягав приблизно 50%, а на останній стадії знизився до 6÷22%. Очевидно, що це пов'язано із підвищенням загального опору системи при підвищенні кислотності аноліту. Це призводить до значної втрати енергії на нагрівання розчинів.

Очевидно, що процеси концентрування кислоти в аноліті супроводжуються зниженням концентрації кислоти в катодній області. При використанні електролізерів безперервної дії розчини в катодній та анодній області можна пропускати як протитоком так і паралельними потоками. При цьому можливі варіанти контакту концентрованого (розведеного) католіту відповідно із розведеним (концентрованим) анолітом при паралельних потоках. При проходженні розчинів протитоком концентрований католіт (в межах 1÷2 г-екв/дм³) буде контактувати через мембрану з концентрованим анолітом (5÷8 г-екв/дм³), а розведений католіт (0,01÷0,1 г-екв/дм³) буде контактувати з низько концентрованим анолітом (~1÷2 г-екв/дм³). Тому в подальших дослідженнях вивчали процеси електролізу при використанні розведеного та концентрованого католіту при різних кислотностях аноліту. В табл. 1 та на рис. 2 приведені результати отримані при використанні в катодній області 0,1Н сірчаної кислоти та 1,00; 2,00; 5,77Н кислоти в анодній області. Як видно

з табл. 1 в даному випадку в анодній області відмічено приріст концентрації кислотності в анодній області в межах 0,05-0,10 г-екв/дм³ за 150 хв. при початкових її значеннях 1÷6 г-екв/дм³.

Таблиця 1

Залежність концентрації розчинів сірчаної кислоти в катодній та анодній області від часу електролізу при початковій кислотності в анодній області 0,957 г-екв/дм³ (I; II); 1,998 г-екв/дм³ (III; IV) та 5,770 г-екв/дм³ (V) при анодній густині струму 1,81 А/дм² (I; III) та 4,54 А/дм² (II; IV; V)

t, хв	Кислотність, г-екв/дм ³									
	Катодна область					Анодна область				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
0	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096	0,957	0,957	1,998	1,998	5,770
10	0,085	0,074	0,095	0,056	0,075	0,968	0,980	2,003	2,022	5,790
20	0,078	0,054	0,092	0,052	0,062	0,981	1,003	2,008	2,038	5,800
30	0,0686	0,043	0,084	0,016	0,049	0,993	1,023	2,012	2,049	5,805
40	0,058	0,028	0,079	0,009	0,047	1,002	1,043	2,016	2,050	5,810
50	0,0528	0,017	0,073	0,002	0,042	1,011	1,062	2,019	2,059	5,815
60	0,047	0,003	0,066	-	0,028	1,020	1,076	2,023	-	5,820
70	0,042	-	0,054	-	0,025	1,028	-	2,026	-	5,825
80	0,035	-	0,050	-	0,022	1,040	-	2,029	-	5,830
90	0,030	-	0,046	-	-	1,047	-	2,032	-	-
100	0,026	-	0,042	-	-	1,052	-	2,035	-	-
110	0,022	-	0,039	-	-	1,056	-	2,037	-	-
120	0,014	-	0,037	-	-	1,058	-	2,038	-	-
130	0,012	-	0,033	-	-	1,060	-	2,039	-	-
140	-	-	0,030	-	-	-	-	2,041	-	-
150	-	-	0,028	-	-	-	-	2,042	-	-

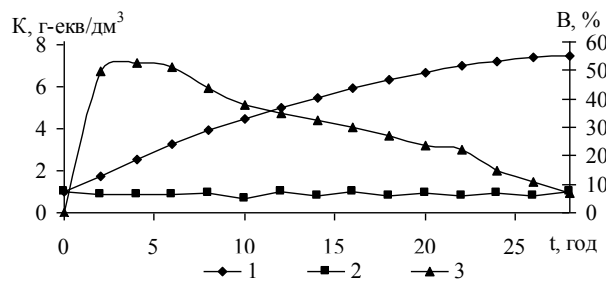


Рис. 1. Залежність концентрації сірчаної кислоти від часу електролізу при використанні двокамерного електролізера (мембрана МА-41) при анодній густині струму 9,09 А/дм², при концентрації сірчаної кислоти в катодній області 1,0 г-екв/дм³

Примітка: 1 – в анодній області; 2 – в катодній зоні; 3 – вихід кислоти по струму

Вихід за струмом сягав 45-80 % на перших хвилинах дослідів. Із зниженням концентрації кислоти в катодній області вихід за струмом різко знижується.

В цілому із приведених результатів видно, що при кислотності католіту > 0,02 г-екв/дм³ процес концентрування сірчаної кислоти в анодній зоні проходить досить повільно.

Кращі результати отримані при використанні в катодній області 1Н сірчаної кислоти, в анодній

– 2Н кислоти (рис. 3). В даному випадку відмічено підвищення ефективності процесу при підвищенні анодній густини струму з 4,84 до 9,09 А/дм². При цьому вихід кислоти за струмом зріс із 23,2÷65,8 % до 51,6÷98,06%. Можливо при анодній густині струму 9,09 А/дм² за вибраних концентрацій кислот дифузія сульфатів відбувається достатньо швидко і втрата енергії на підігрів розчинів знижується.

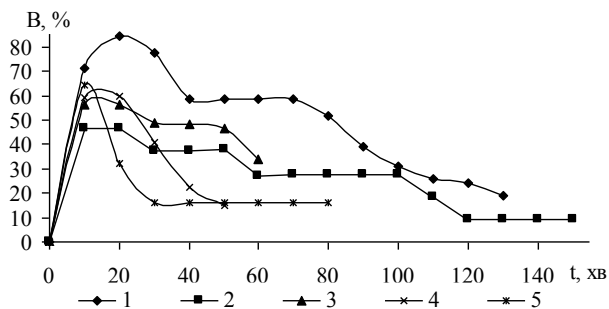


Рис. 2. Залежність виходу по струму сірчаної кислоти від часу електролізу в двохкамерному електролізері (мембрана МА-41) при вихідній кислотності в катодній області 0,096 г-екв/дм³

Примітка: 1, 2 – анодна густина струму 1,81 А/дм²; 3, 4, 5 – 4,54 А/дм²; 1, 3 – початкова кислотність в анодній області 0,957 г-екв/дм³; 2, 4 – 1,998 г-екв/дм³; 5 – 5,770 г-екв/дм³

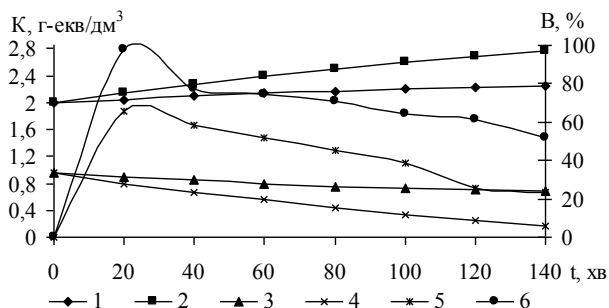


Рис. 3. Вплив часу електролізу на кислотність в анодній і катодній зоні та вихід сірчаної кислоти в разі використання двохкамерного електролізера (мембрана МА-41) при початковій концентрації кислоти в катодній області 0,949 мг-екв/дм³, анодній області 1,999 мг-екв/дм³

Примітка: 1, 2 – кислотність в анодній області; 3, 4 – в катодній області; 5, 6 – вихід кислоти за струмом; 1, 3, 5 – густина струму 4,54 А/дм²; 2, 4, 6 – 9,09 А/дм²

При підвищенні кислотності в анодній області до 5,8 та 6,0 г-екв/дм³, відмічено суттєве зниження виходу за струмом кислоти при всіх густинах струму в діапазоні від 9,09 до 27,27 А/дм² (рис. 4).

Очевидно з підвищенням концентрації кислоти в анодній області, електричний опір системи зростає, що призводить до зростання втрат енергії на підігрів системи. При цьому при підвищенні кислотності в анодній зоні з 6,0 до 6,9 г-екв/дм³ вихід кислоти за струмом сягав 34÷48 % (рис. 4, криві 4; 8).

При підвищенні кислотності в анодній області з 8,130 г-екв/дм³ до 9,274 г-екв/дм³ (рис. 5, крива 7) вихід за струмом складає 30÷31 % (рис. 6, крива 7). Слід відмітити, що при високих концентраціях кислоти в анолі при кислотності в катодній області в межах 0,6÷2,0 г-екв/дм³ вихід кислоти за струмом практично не змінюється з часом електролізу (рис. 6). Очевидно, що в даному випадку електропровідність розчинів досить значна і процес лімітується головним чином зростанням опору системи за рахунок значної різниці в концентраціях кислоти в анодній та катодній області. Проте, як було згадано вище, при електролізі було досягнуто підвищення концентрації кислоти до 9 г-екв/дм³ (~44 %) за досить задовільних значень виходу за струмом.

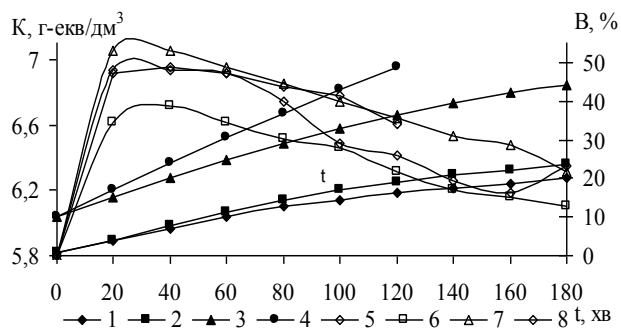


Рис. 4. Вплив часу електролізу на концентрацію сірчаної кислоти в анодній області і на вихід кислоти за струмом при початковій кислотності в катодній області 1 г-екв/дм³ при проведенні електролізу в двохкамерному електролізері (початкова кислотність в анодній області 5,816 та 6,040 г-екв/дм³)

Примітка: 1, 2, 3, 4 – кислотність в анодній області; 5, 6, 7, 8 – вихід кислоти за струмом; 1, 5 – густина струму 9,09 А/дм²; 2, 6 – 13,63 А/дм²; 3, 7 – 18,18 А/дм²; 4, 8 – 27,27 А/дм²

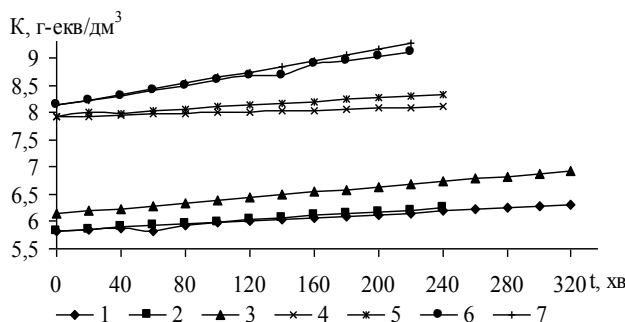


Рис. 5. Зміна кислотності в анодній зоні двохкамерного електролізера (мембрана МА-41) в залежності від часу електролізу при вихідній кислотності в катодній зоні 2 г-екв/дм³

Примітка: 1, 2 – кислотність в анодній області 5,816 г-екв/дм³; 3 – 6,140 г-екв/дм³; 4, 5 – 7,919 г-екв/дм³; 6, 7 – 8,130 г-екв/дм³; 1, 4 – густина струму 9,09 А/дм²; 2, 5 – 13,63 А/дм²; 3, 6 – 18,18 А/дм²; 7 – 27,27 А/дм²

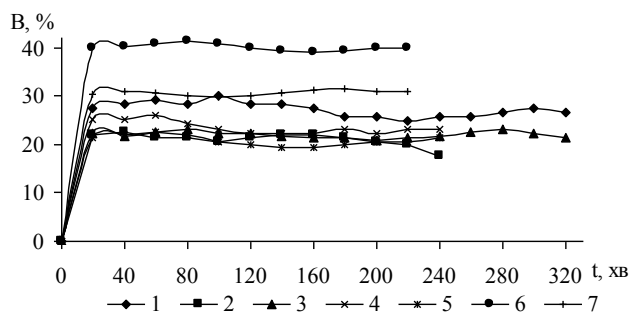


Рис. 6. Залежність виходу по струму сірчаної кислоти від часу електролізу в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при вихідній кислотності в катодній зоні 2 г-екв/дм³

Примітка: 1, 2 – кислотність в анодній області 5,816 г-екв/дм³; 3 – 6,140 г-екв/дм³; 4, 5 – 7,919 г-екв/дм³; 6, 7 – 8,130 г-екв/дм³; 1, 4 – густина струму 9,09 А/дм²; 2, 5 – 13,63 А/дм²; 3, 6 – 18,18 А/дм²; 7 – 27,27 А/дм²

3. Висновки

1. Показано, що при використанні двокамерного електролізера з аніонообмінною мембраною МА-41 можна в процесі електролізу підвищити концентрацію сірчаної кислоти з 0,1±2,0 г-екв/дм³ до 7,5±9,2 г-екв/дм³.

2. Визначено вплив кислотності католіту на ефективність процесу концентрування кислоти в анодній зоні. Показано, що при зростанні густини струму та зниженні кислотності католіту вихід кислоти в аноліті за струмом знижується.

3. Встановлено, що при кислотності католіту 0,6±2,0 г-екв/дм³ та при вихідних кислотностях аноліту 6÷8 г-екв/дм³ вихід за струмом кислоти практично не залежить від кислотності католіту та часу електролізу при густині струму від 9,09 до 27,27 А/дм².

Література

1. Малахов, И. А. Технология глубокого умягчения и повторного использования отработанных сульфатных растворов в схемах водопользования [Текст] /

- И. А. Малахов, Л. П. Помтаев, Е. В. Космодамицкий // Химия и технология воды. – 1992. – 14, № 4 – С. 298-303.
2. Сальникова, Е. О. Очистка сточных вод от сульфат ионов с помощью извести и оксосульфата алюминия [Текст] / Е. О. Сальникова, И. Ф. Гофенберг, Е. Н. Туралина // Химия и технология воды. – 1992. – 14, № 2, – С. 152-157.
3. Серпокрылов, Н. С. Применение оксихлоридов алюминия в очистке и доочистке сточных вод [Текст] / Н. С. Серпокрылов, Е. В. Вильсон, М. Н. Царева, В. Н. Горин, П. А. Коропец, М. Н. Рудик, А. Ф. Садовников // ВСТ: Водоснабж. и сан. техн. – 2003. – №2. – С. 32 – 35.
4. Сальникова, Е. О. Осаждение сульфатов из сточных вод в виде сульфалоуминатов кальция [Текст] / Е. О. Сальникова, О. Г. Передерий, В. В. Пушкарев // Цветные металлы. – 1979. – № 9. – С. 41–43.
5. Сальникова, Е. О. Выбор осадителя при очистке сточных вод от сульфата кальция [Текст] / Е. О. Сальникова, О. Г. Передерий // Цветные металлы. – 1983. – № 12. – С. 22–24.
6. Носачова, Ю. В. Очищення стічних вод від сульфат іонів за допомогою вапна та алюмінієвого коагулянту [Текст] / Ю. В. Носачова, О. С. Заленюк, М. Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ», Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2010. – № 1. – С. 48-50.
7. Писарська, Б. Анализ условий получения H₂SO₄ и NaOH из растворов сульфата натрия методом электродиализа [Текст] / Б. Писарська, Р. Дилевски // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 8. – С. 1311-1316.
8. Шаблій, Т. О. Електрохімічна переробка відпрацьованих розчинів, що утворюються при регенерації катіонітів [Текст] / Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля, Е. М. Панов // Екологія і промисловість. – 2010. – № 2. – С. 33-38.
9. Шаблій, Т. О. Електродіаліз розчину хлориду натрію з одержанням соляної кислоти та луку [Текст] / Т. О. Шаблій, В. В. Іванюк, М. Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2011. – № 1 (II). – С. 67-71.
10. Голтвяницька, О. В. Видалення та розділення хлоридів і сульфатів при іонообмінному знесоленні води [Текст] / О. В. Голтвяницька, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля, С. С. Ставська // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 1. – С. 40-44.