

- рока та інші; Заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ, – N. a2010 01874 заявл.22.02.2010; опубл.26.04.2011. Бюл. №8
5. Ромашов Г.И. Основные процессы и методы определения дисперсного состава промышленных пылей / Г. И. Ромашов. –Л.:ЛИОТ, 1938.–176 с.
 6. Ходаков Г. С. Основные методы дисперсионного анализа порошков.–М.:Наука, 1968.
 7. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Ф. Лифшин.— М.: Мир, 1984.– 303 с.
 8. Коузов П. А.. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов, – 3-е изд. Перераб. / П. А. Коузов – Л.: Химия, 1987.–264 с.
 9. Градус Л.Я. Руководство по дисперсному анализу методом микроскопии / Л. Я. Градус –М.: Химия, 1979.–232 с.
 10. Бурштейн А.И. Методы исследования запыленности и задымленности воздуха / А. И. Бурштейн. – К.: Госмедиздат, 1954.–331 с.
 11. В.А. Волков. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / В. А. Волков. – М.:МГТУ, 2001.–640 с.

УДК 661.872 : 621.357.2

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

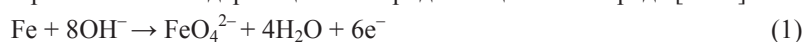
**Головко Д.А., канд. хим. наук, доцент, Беляновская Е.А., канд. техн. наук, Головко И.Д.
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепропетровск**

Изучен процесс транспассивного растворения железа в концентрированных растворах гидроксидов щелочных металлов (10 – 16 М ОН⁻). Усовершенствована технология электрохимического синтеза ферратов. Установлены оптимальные условия электролиза, обеспечивающие максимальные значения выхода по току соединений Fe(VI)

The process of iron transpassive dissolution in concentrated alkaline metals hydroxide solutions (10 – 16 M OH⁻) was studied. The technology of electrochemical synthesis of ferrates was developed. The optimal conditions of electrolysis provided maxima current yield of Fe(VI) compounds were stated.

Ключевые слова: электросинтез феррата, анод, выход по току.

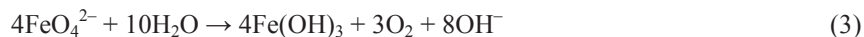
Введение. Ферраты щелочных металлов благодаря своим уникальным свойствам являются перспективными реагентами для очистки воды и воздуха [1, 2]. Наиболее экологически безопасным способом их производства является анодное растворение железосодержащих электродов в щелочной среде [2 – 4]:



Однако, побочный процесс электрохимического выделения кислорода:



и высокая реакционная способность анионов FeO_4^{2-} , приводящая к их частичному разложению:



негативно сказываются на выходе по току (ВТ) основного продукта. Подбор оптимальных условий электролиза, обеспечивающих максимальную производительность процесса, является основной задачей для промышленного получения ферратов.

Однако, большинство предложенных ранее технологий [2 – 4], разработаны для электросинтеза соединений Fe(VI) только в лабораторных условиях, а применяемые в них электролизеры, как правило, не предназначены для длительной эксплуатации. Последнее связано как с конструктивными недостатками используемых электродов, так и с недостаточно изученными физико-химическими процессами, протекающими на них. Естественно, что аноды, изготовленные из фольги, сетки, прессованной стружки или порошка в ходе электролиза теряют механическую прочность и со временем достаточно быстро разрушаются.

Следует также добавить, что продолжительный электролиз, в отличие от кратковременного (примерно 1 – 2 часа), имеет ряд характерных особенностей, таких как: непостоянство значений ВТ в начале

и в конце процесса, переход примесных элементов из анода в раствор, накопление соединений Fe(III) в системе, интенсивное образование электролизного шлама и др., которые зачастую игнорируются во многих публикациях по ферратам.

Представленная работа посвящена усовершенствованию технологии электрохимического синтеза ферратов с целью повышения выхода по току соединений Fe(VI) и увеличения времени работы электролизера в оптимальных условиях.

Методика эксперимента. Электросинтез феррата(VI) проводили в ячейке из полиметилметакрилата с анодным и двумя катодными отделениями (рабочие объемы по 250 мл), разделенных диафрагмами из полиэтилена. Электроды в виде прямоугольных пластин (площадью $\sim 30 \text{ см}^2$) перед эксплуатацией шлифовали наждачной бумагой, полировали, обезжировали оксидом магния, затем активировали в 1 М растворе серной кислоты в течение 20 мин., промывали дистиллированной водой и используемым электролитом. Были использованы аноды, изготовленные из электролитического железа ЖЭ, серого чугуна СЧ18, малоуглеродистой стали Ст3 пс, электротехнической стали Э41, марганцевистой стали 110Г13Л и ферромарганца ФМн88(А).

Гальваностатический режим электролиза осуществляли с помощью источника постоянного тока Б5–50. Температуру электролита поддерживали с помощью ультратермостата U – 4.

Для приготовления растворов использованы реактивы с квалификацией не ниже «х.ч.» и бидистиллированная вода. Концентрацию феррат-ионов в анолите контролировали, пользуясь специально разработанными методиками прямого потенциметрического и амперометрического титрования хромитным раствором пробы, содержащей соединения Fe(VI) [6].

Результаты и обсуждение. Установление оптимальных условий электролиза, необходимых для эффективного управления процессом транспассивного электрохимического растворения железа, осуществлялось на основе изучения влияния различных факторов (состава электролита, температуры, анодной плотности тока J и др.) на ВТ аниона FeO_4^{2-} .

Поскольку получение соединений Fe(VI) возможно только в весьма концентрированных щелочных растворах (10 – 16 М OH^-), то в экспериментах использовали водные растворы гидроксидов натрия или калия (LiOH не позволяет достичь требуемой концентрации OH^- ионов вследствие его ограниченной растворимости, а применение RbOH или CsOH нецелесообразно по экономическим соображениям). Как следует из данных, представленных на рис. 1, во всем исследованном диапазоне концентраций OH^- в растворах NaOH зарегистрированы более высокие значения ВТ. Причем подобная картина наблюдается для всех изученных электродных материалов. Если учесть, что растворимость феррата натрия гораздо выше, чем у K_2FeO_4 , то для синтеза рекомендовано применение только 14 – 16 М NaOH. Исключение составляют лишь растворы, содержащие оба гидроксида одновременно, однако в данной статье они не рассматриваются, а перспективы их использования будут изложены в следующем сообщении.

Влияние повышения температуры на эффективность процесса синтеза предсказать очень сложно, поскольку приходится учитывать изменения условий протекания не только параллельных электрохимических реакций (1) и (2), но и формирования тонких пассивных пленок, без которых образование анионов FeO_4^{2-} невозможно, а также ускорение скорости реакции разложения ферратов (рис. 2).

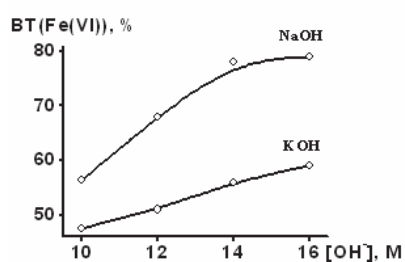


Рис. 1 – Влияние концентрации анионов OH^- на выход по току ферратов. Анод из стали Э41. $J = 55 \text{ А/м}^2$, $t = 25^\circ \text{С}$, $\tau = 2 \text{ ч}$

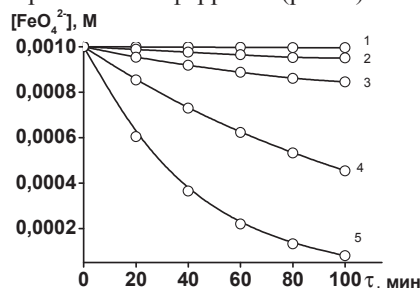


Рис. 2 – Кинетические кривые разложения феррат-ионов в 12,5 М NaOH при $t = 0^\circ \text{С}$: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60

Поэтому для конкретного электродного материала зависимость ВТ от температуры устанавливается экспериментально (рис. 3). Важно отметить, что для большинства электродов характерной является колоколоподобная зависимость, анализ которой позволяет выбрать оптимальный интервал температур (как правило, 25 – 35 $^\circ \text{С}$).

Было показано, что растворы, полученные при большей длительности электролиза, менее устойчивы при постоянной температуре и одинаковой концентрации феррата, что, вероятно, связано с переходом

анодных примесей в электролит. Тем не менее, влияние примесных элементов, на ВТ и устойчивость электрохимически генерированных ферратных растворов все еще остается малоизученным. Исключением являются лишь попытки объяснить снижение ВТ за счет образования соединений Fe(III) при окислении карбидов (влияние углерода) и ускорение реакции (3) в присутствии микроколичеств кобальта и никеля. Вместе с тем о влиянии марганца, неизменного компонента чугунов и сталей сведения вовсе отсутствуют. Было установлено, что в процессе кратковременного электролиза (≤ 2 ч) марганец, являющийся технологической примесью, практически не переходил в раствор в виде оксоанионов Mn(VI) или Mn(VII), если его содержание в исходном анодном материале не превышало $\sim 1,0$ %. Эти данные можно объяснить, если учесть, что марганец в изученных анодах содержится преимущественно в виде оксидов и сульфидов, которые из-за их низкой электропроводности в электрохимических превращениях практически не участвуют. Однако, если он являлся легирующим компонентом, и присутствовал в ферросплаве в неокисленной форме (например, в анодах, изготовленных из стали 110Г13Л (12 % Mn) или ферромарганца (91,9 % Mn)), то в ходе электролиза регистрировалось образование оксоанионов марганца и постепенное накопление ионов MnO_4^{2-} в анолите.

Как известно [6], присутствие мanganат-ионов в системе негативно сказывается на стабильности ферратных растворов, что обусловлено их каталитическим влиянием на кинетику реакции (3). Поэтому для увеличения ВТ ферратов необходимо исключить переход марганца в раствор в виде Mn(VI). Последнее в полной мере относится и к различным соединениям марганца в более низких степенях окисления (например, Mn(II) и Mn(IV)), содержащихся в анодном шламе в нерастворимом виде, поскольку и они, как было показано на примере оксида MnO, карбоната MnCO_3 и диоксида MnO_2 (рис. 4) также повышают скорость разложения ферратов.

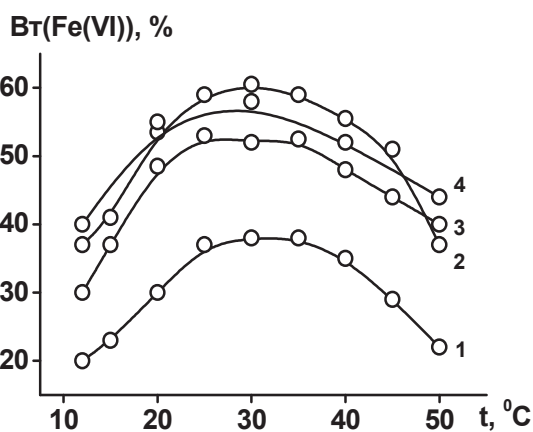


Рис. 3 – Влияние температуры на выход по току ферратов в 14 М NaOH для различных анодов: 1- СЧ18; 2- Э41; 3- Ст3 пс; 4- ЖЭ $J = 60 \text{ А/м}^2$, $t = 25^\circ \text{C}$, $\tau = 3 \text{ ч}$.

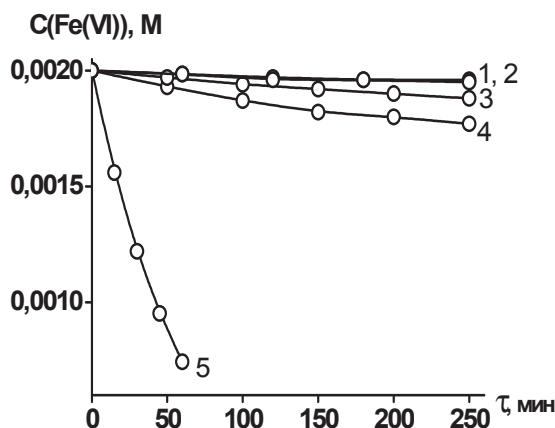


Рис. 4 – Кинетические кривые разложения в 14 М NaOH феррат-ионов при 25°C (1) в присутствии 0,25 г: SiO_2 (2), Co_3O_4 (3), Fe_3O_4 (4), MnO_2 (5)

Отличие состоит лишь в том, что в присутствии MnO_4^{2-} кинетика реакции (3) подчиняется закономерностям гомогенного катализа, MnO_2 – гетерогенного, а в случае MnO и MnCO_3 имеют место окислительно-восстановительные реакции вида:



При длительной работе электролизера протекает процесс шламообразования, которому в литературе по ферратам практически не уделяется должного внимания. Между тем такое положение не совсем оправданно, поскольку, как показали проведенные исследования, анодный шлам, неизбежно образующийся в процессе электрохимического растворения различных ферросплавов, не является инертной примесью в электролите, а напротив, за счет ускорения реакции разложения способствует снижению ВТ анионов FeO_4^{2-} . Очевидно, что состав и количество шлама, образующегося за счет неравновесного растворения анодов, в основном зависят от материала и структуры применяемых электродов. В ходе экспериментов наибольшее количество шлама зарегистрировано для электродов из стали Э40. Было установлено, что компоненты шлама проявляют различную активность по отношению к реакции разложения анионов феррата – так диоксид кремния кинетику реакции (3) не изменяет, весьма слабое влияние зафиксировано для

Co₃O₄, некоторое увеличение ее скорости вызвано введением в раствор магнетита и самое значительное ускорение зафиксировано в присутствии диоксида марганца. Очевидно, что именно содержание марганца должно учитываться при выборе электродного материала и контролироваться в электролите и анодном шламе.

Для снижения нежелательных потерь Fe(VI) за счет шламообразования, электросинтез рекомендуется проводить в условиях периодической или постоянной фильтрации анолита, позволяющей существенно повысить значения ВТ.

Еще одной особенностью длительного электролиза в гальваностатических условиях является пассивация анода, вызванная резким повышением анодного потенциала, обусловленного чрезмерным утолщением поверхностной пленки и изменением ее свойств, приводящая к уменьшению доли электричества идущего на основной процесс (реакция 1) и снижению ВТ соединений Fe(VI).

Установлено, что такое нежелательное явление характерно для всех изученных электродов и неизбежно наступает через несколько часов электролиза (~ 5 – 12 часов в зависимости от режима электролиза и применяемого железосодержащего материала). Поэтому рекомендовано периодически производить активацию электрода в 30 % растворе серной кислоты. Такая операция позволит после включения поляризирующего тока достаточно быстро вернуть значение электродного потенциала к оптимальным значениям и восстановить приемлемые величины ВТ.

Узким местом классических технологий получения кристаллических ферратов из концентрированных ферратсодержащих щелочных растворов, синтезированных электрохимическим способом, являются неизбежные потери соединений Fe(VI), обусловленные протеканием реакции разложения (3). Для их минимизации предложено применение новой каскадной технологии, предусматривающей применение вместо одного большого электролизера каскада из трёх последовательно расположенных цилиндрических или прямоугольных реакторов. Последнее приводит к ощутимому увеличению производительности электросинтеза соединений Fe(VI) (прирост составляет 8 – 14 %), что обусловлено увеличением объемной плотности анодного тока и снижением скорости разложения феррата натрия.

Кроме того, помимо традиционных операций перед обменной реакцией:



рекомендуется дополнительная обработка анолита после электролиза специальными веществами (озон, хлор, гипохлорит и др.), способными за счет более высокого, чем у пары Fe(VI)/Fe(III) окислительно-восстановительного потенциала переводить (с выходом 90 – 97 %) соединения Fe(III), образующиеся по реакции (3) в ферраты. Применение озона



представляется более предпочтительным, поскольку в этом случае раствор не загрязняется хлоридами щелочных металлов, как в случае с хлором или гипохлоритом:



Эти новшества (применение каскада электролизеров и окислительная обработка раствора) наряду с дополнительной операцией активации толстостенных анодов позволят существенно увеличить выход соединений Fe(VI) и избежать непроизводительных потерь основного продукта.

Выводы. Таким образом, на основании выполненных экспериментов была усовершенствована технология электрохимического синтеза соединений Fe(VI) и сделаны практические рекомендации для рационального выбора электродного материала и проведения длительного электролиза в оптимальном режиме, обеспечивающем максимальную эффективность процесса получения ферратов.

Литература

1. Sharma V.K. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant // *Advances in Environmental Research*. – 2002. – Vol. 6, № 2. – P. 143 – 156.
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. Denvir A., Pletcher D. Electrochemical generation of ferrate. Part I. Dissolution of an iron wool bed anode // *J. Appl. Electrochem.* – 1996. – Vol. 26, № 8. – P. 815 – 822.

- 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.
- Павлова О., Супрунович В., Головко Д. Вплив оксоаніонів мангану на стійкість лужних розчинів натрій ферату(VI) // Вісник Львівського національного університету, Серія хімічна. – 2011. – Вип. 52. – С. 217 – 224.

УДК 622.765:661.18

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПУЗЫРЬКОВО-ПЛЕНОЧНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА МАЛОГО ДИАМЕТРА

Гевод В.С., д-р хим. наук, доцент, Решетняк И.Л., ассистент

ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Для повышения эффективности работы установок беспенного фракционирования сильно разбавленных растворов поверхностно-активных веществ возможно применение пузырьково-пленочного экстрактора. Была показана возможность работы аппарата с применением пузырьков газа малого диаметра и получены основные характеристики такого аппарата применительно к растворам додецилсульфата натрия и полигексаметиленгуанидина.

It is possible to use bubble-film extractor to increase the efficiency of the non-foam fractionation device in the case of very diluted solutions of surface-active substances. It was shown the possibility of this device operating using the gaseous bubbles of small diameter. The main characteristics of this device as applied to solutions of Sodium Dodecylsulphate and Polyhexametylen guanidine was obtained.

Ключевые слова: беспенное фракционирование, адсорбция, ПАВ, пузырьково-пленочный экстрактор.

Для очистки и разделения растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко применяется методы пузырьковой адсорбции [1,2]. В случае, когда концентрация ПАВ в растворе мала и устойчивая пена не образуется, используются методы беспенного фракционирования [2–4]. В последние годы получил распространение метод флотоэкстракции [4–6], характерной особенностью которого является отделение сфлотированного пузырьками вещества, которое концентрируется в слое органического вещества на поверхности водной фазы. Сегодня флотоэкстракция, как метод разделения и концентрирования, применяется при очистке сточных вод от органических примесей [5] и для извлечения ценных элементов, а также в аналитической химии как способ количественного определения следов металлов в растворах [4]. Недостатками метода флотоэкстракции являются необходимость подбора специального органического растворителя для конкретной задачи, а также проблемы с дальнейшим извлечением поглощенных ценных элементов или утилизацией загрязненного органического вещества.

Другим перспективным способом беспенного фракционирования растворов ПАВ является применение пузырьково-пленочного экстрактора [7,8], который устанавливается в верхней части аппарата для извлечения образующегося концентрата ПАВ. Экстрактор включает в себя собирательную воронку и удлиненный канал с сужающейся верхней частью. В таком устройстве пузырьки с адсорбированными ПАВ и другими компонентами флотируемой жидкости превращаются в тонкие жидкостные пленки. Эти пленки перекрывают сечение трубы и разделяются между собой воздушными пространствами. Пленки достаточно устойчивы и перемещаются вдоль трубы сквозным воздушно-пленочным потоком по прослойке смачивающей жидкости. Движущей силой переноса пленок является их подпор воздухом из пузырьков, поступающих в трубу через ее коническое расширение у основания и коллапсирующих в зоне сужения раструба. Частота образования жидкостных пленок и время их существования в трубе до момента коллапса зависят от концентрации ПАВ во флотируемом объеме жидкости и от площади поперечного сечения трубы. При оптимальном входном потоке пузырей воздуха с адсорбатом, накопленном на их поверхности, пузырьково-пленочный экстрактор полностью превращает поток пузырей в последовательность тонких жидкостных пленок флотоконцентрата и тем самым обеспечивает высокую эффективность процесса флотации даже при очень малых концентрациях ПАВ в объеме флотируемой жидкости.