

РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

УДК 628.16(08)

КРИЖАНОВСЬКА Я. П., аспірант, МАКАРЕНКО І. М., к.т.н., с.н.с.,
ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф., зав каф., ШАБЛІЙ Т. О., д.т.н., проф.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА УТИЛІЗАЦІЯ РОЗЧИНІВ ХЛОРИДУ НАТРІЮ З ОТРИМАННЯМ ХЛОРИДІВ ЗАЛІЗА

У даній роботі були досліджені процеси електрохімічної переробки розчинів хлориду натрію з отриманням хлориду заліза (III) і луку в трикамерному електролізері з аніонообмінною мембраною МА-41 і катіонообмінною мембраною МК-40 та в двокамерному електролізері з катіонообмінною мембраною МК-40. Показано, що для підвищення концентрації хлориду заліза (III) в аноліті при відносно невисоких концентраціях розчину хлориду натрію доцільно в робочій камері поступово змінювати знесолені розчини на вихідні. Доведено, що процес електролізу хлориду натрію в двокамерному електролізері з катіонною мембраною проходить ефективно на початковій стадії процесу за високих значень концентрацій в аноліті катіонів натрію. В подальшому за рахунок отруєння мембрани катіонами заліза процес припиняється. З'ясовано, що при використанні в анодній області залізної стружки, що контактує з анодом, вихід розчинного хлориду заліза не перевищує 15 % через випадання значної кількості оксихлориду заліза в осад при підвищенні рН до 5,1–5,7. Показано, що підтримання в анодній області трикамерного електролізера із залізним анодом при електролізі хлориду натрію рН на рівні 1–2 в аноліті дозволяє отримати концентрований розчин $FeCl_3$ при високому виході за струмом як $FeCl_3$ в аноліті, так і $NaOH$ в католіті.

Ключові слова: хлорид натрію, хлорид заліза, електроліз, католіт, аноліт, трьохкамерний електролізер, двокамерний електролізер.

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2020.207815

© Крижановська Я. П., Макаренко І. М., Гомеля М. Д., Шаблій Т. О., 2020.

Постановка проблеми. Проблема знесолення природних, шахтних вод та інших вод з підвищеною мінералізацією сьогодні стоїть досить гостро. Власне, процеси знесолення вод різної мінералізації достатньо добре вивчені. В залежності від концентрації солей у воді використовують різні методи. Для вод з мінералізацією від 1000 мг/дм³ до 20–30 тис. мг/дм³ використовують іонний обмін [1], мембранні методи, включаючи баромембранні процеси [2] і електродіаліз [3]. Рідше використовують вимороження води [4]. Проте, кожний з перелічених методів має свої недоліки або ряд обмежень по використанню.

Аналіз попередніх досліджень. На основі проведеного аналізу наукових публікацій за останні роки визначено основні тенденції в області водопідготовки та очищення стічних вод. Під час вибору методу кондиціонування природних та очищення стічних вод слід звертати уваги на наступні особливості процесів. Зокрема, при переробці більш концентрованих розчинів використовують випарні установки [5], сушарки [6]. Проте усі ці відомі методи, навіть при комплексному використанні, не вирішують проблему знесолення вод без утворення та накопичення концентратів. Скид концентратів без переробки не вирішує, а ускладнює проблему.

Недоліком іонного обміну є використання під час регенерації іонітів агресивних і дорогих кислот і лугів [1]. При цьому сумарна кількість солей у відпрацьованих елюатах переважає в рази кількість солей, що була у знесоленій воді. Цього недоліку позбавлені процеси зворотнього осмосу. Проте вони ефективні лише у певному діапазоні концентрацій солей [2] і супроводжуються утворенням концентратів, вміст солей у яких сягає 5–15 %. Крім того, застосування зворотнього осмосу передбачає використання попереднього очищення

води від завислих та колоїдних домішок. Те саме стосується і електродіалізу. Випаровування та виморожування води менше залежать від концентрації домішок. Проте, вони характеризуються високими витратами енергії, особливо процеси випаровування води та сушіння отриманих кристалічних залишків. Крім того, дані процеси не вирішують проблеми утилізації виділених мінеральних солей. Використовувати їх складно, тому що вони виділяються, в основному, у вигляді сумішей, а захоронювати їх можна лише на спеціальних сховищах, будівництво і експлуатація яких є невиправдано дорогим.

Найбільш доцільними є підходи, направлені на переробку отриманих концентратів солей з одержанням корисних продуктів. Якщо сульфати, сполуки кальцію і магнію відносно легко можна виділяти із води, то найбільш проблемною є переробка розчинів хлориду натрію.

Метою статті є визначення умов електрохімічної переробки розчинів хлориду натрію з отриманням концентрованих розчинів хлориду заліза (III) та лугу.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні наукові завдання:

1. Визначити умови видалення хлориду натрію із води в дво- та трикамерному електролізерах при використанні залізного аноду в залежності від анодної щільності струму, реакції середовища в анодній області.

3. Оцінити перспективу отримання хлориду заліза (III) у двокамерному електролізері при використанні катіонної мембрани.

4. Визначити параметри процесу електрохімічного отримання хлориду заліза (III) в трикамерному електролізері при рН в анодній області < 2.

Методика роботи. В роботі застосовували трикамерні електролізерні установки, в яких використовували катіонообмінну мембрану МК-40 та аніонообмінну мембрану МА-41. Об'єм катодної, робочої та анодної камери становив 75 або 100 см³. Площа катоду дорівнювала площі аноду і дорівнювала 0,12 дм². Катод – легована сталь 12Х18Н10Т, анод – сталь Ст3. Для електролізу використовували джерело постійного струму. В катодній камері використовували слаболужні розчини (Л=50–70 мг-екв/дм³). В анодній камері використовували слабокислі розчини соляної кислоти 0,5–70 мг-екв/дм³. В робочій камері знаходилися розчини хлориду натрію концентрацією 370 до 3000 мг-екв/дм³.

Обрані концентрації робочого розчину обумовлені наступним. Концентрація хлоридів 370 мг-екв/дм³ відповідає ваговій концентрації хлоридів 13,135 г/дм³ або концентрації хлориду натрію 21,645 г/дм³. Як правило, концентрація солей у концентратах зворотньоосмотичного опріснення води знаходиться у межах 2–6 %. Подальше підвищення концентрації солей у концентраті супроводжується значним зростанням осмотичного тиску концентрату, що зумовлює необхідність у використанні систем із високим робочим тиском. Це призводить до підвищення вартості обладнання та збільшення енергозатрат. Крім того, селективність процесу різко знижується.

У двокамерному електролізері, з об'ємом катодної та анодної камер 75 см³, використовували катіонообмінну мембрану МК-40. Електроди такі ж як і у трикамерному електролізері. В катодній камері використовували розчин луку концентрацією 69 мг-екв/дм³, в анодній – розчин хлориду натрію концентрацією 1700 мг-екв/дм³.

Електроліз проводили при силі струму від 0,2 до 1 А, вимірюючи лужність в катодній та робочій камері, концентрації хлоридів в робочій та анодній камерах, концентрацію заліза та рН середовища в анодній камері.

При зниженні концентрації хлоридів до 5–50 мг-екв/дм³ в робочій камері робочий розчин міняли на вихідний. При досягненні лужності в катодній області 1400–1700 мг-екв/дм³ за необхідності розчин замінювати на вихідний.

Вихід речовини за струмом (В, %) розраховували за формулою

$$B = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100, \% \quad (1)$$

де m_p – маса речовини, отриманої (розчиненої, перенесеної в іншу камеру) реально в процесі електролізу, г; m_t – маса речовини, отриманої (розчиненої, перенесеної в іншу камеру) розрахована теоретично, г;

$$m_t = \frac{1}{F} \cdot I \cdot t = K_F \cdot I \cdot t, \quad (2)$$

де F – константа Фарадея, 96485,33289, Кл/моль; I – сила струму, А; t – час, год; $K_F = 1/F = 0,0371$ моль/(А·год),

$$m_p = V_s \cdot (C_0 - C), \quad (3)$$

де V_s – об'єм обробленого розчину, дм^3 ; C_0 – початкова концентрація компонента, моль/дм^3 , C – кінцева концентрація компонента після обробки, моль/дм^3 .

Ступінь вилучення хлоридів (хлориду натрію) з робочої камери (Z , %) розраховували за формулою

$$Z = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot 100, \% \quad (4)$$

де C – залишкова концентрація речовини, г/дм^3 ; C_0 – початкова концентрація речовини, г/дм^3 .

Виклад основного матеріалу. Процес отримання хлориду заліза методом електролізу переважає інші методи електрохімічної переробки відходів хлориду натрію простотою. При цьому, використовуються дешеві аноди із сталі 3 або інших залізних матеріалів (на відміну від процесів окислення хлору, де необхідно використовувати стійкі до окислення аноди-пластини, титан вкритий оксидом рутенію, стійкі органічні електроди [3]). Проте реалізація процесу отримання хлориду заліза (III) в трикамерному електролізері проходить не так просто, як можна було б сподіватись.

В цілому передбачалась реалізація наступної схеми процесу. Хлорид натрію знаходився в середній робочій камері, відділений від катодної області катіонообмінною мембраною МК-40 та від анодної камери аніонообмінною мембраною МА-41. При напрузі 5–50 В іони натрію дифундують через катіонообмінну мембрану в катодну область, де у цей час на катоді відбувається утворення водню та гідроксид аніонів за реакціями:

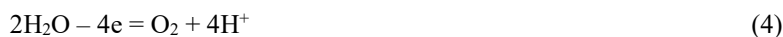


У присутності катіонів натрію в катодній камері відбувається концентрування луку. Хлориди з робочої камери дифундують в анодну камеру, де відбувається анодне розчинення заліза:



Як правило, при анодному розчиненні заліза утворюються катіони Fe^{2+} . Це підтверджують численні публікації про використання електрокоагуляції із застосуванням залізних електродів [7].

Проте, при зростанні концентрації хлоридів в анодній камері при $\text{pH} > 6$ можливе утворення кисню та/або активного хлору:



Хлорид заліза (III) може утворюватись при взаємодії дихлориду заліза із молекулярним хлором:



При взаємодії іонів заліза (II) з киснем у присутності хлоридів можливе утворення оксихлоридів заліза:



Оксихлориди заліза також можуть утворюватись при гідролізі заліза (II) та заліза (III):



Проте цілком можливо, що значна частина заліза, разом із хлоридами, може випадати в осад у вигляді оксохлоридів:



Реакції (14), (15) по суті є аналітичними реакціями (11) та (12).

Утворення $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ та FeOCl можливе і за реакціями 7 та 8.

Утворена хлористоводнева кислота може зв'язуватись при взаємодії з залізним анодом по реакції:



При переробці концентратів із відносно невисоким рівнем солевмісту у трикамерному електролізері із залізним анодом для досягнення достатніх концентрацій хлориду заліза в аноліті необхідно в робочу камеру постійно подавати свіжий розчин хлориду натрію, після зниження його концентрації до значень нижче 10 мг-екв/дм³. Концентрацію лугу в катодній області доцільно піднімати до значень ~1500 мг-екв/дм³ [8]. При подальшому зростанні концентрації лугу в катоді суттєво зростають електричний опір системи. Результати електрохімічної переробки хлориду натрію приведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Залежність лужності в катодній області та робочій камері, концентрації хлоридів в робочій камері та анодній області, концентрації заліза в анодній області від часу електролізу розчину хлориду натрію ($[\text{NaCl}] = 370$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері ($V_k = 75$ см³, $I = 0,2$ А, $j = 4,17$ А/дм³)

t, год	L, мг-екв/дм ³		C _{Cl⁻} , мг-екв/дм ³		C _{Fe} , мг-екв/дм ³	B, %			pH	U, В	Z, %
	КО	РК	РК	АО		Cl	Fe	Л			
0	60	0	370	50	0,0	---	---	---	3,0	---	---
1	140	12	280	140	90	36	36	36,2	50,7	10	24,3
2	221	20	188	230	185	36,2	38,3	32,7	4,78	10	49,2
3	300	22	97	321	276	35,8	36,7	31,9	4,79	10	73,8
4	380	25	7(370)	413	368	37,1	37,1	32,3	4,60	15	98,1
5	461	37	278	503	461	36,3	37,5	32,7	5,01	10	24,9
6	541	40	185	596	552	37,5	36,7	32,3	50,2	10	50,0
7	623	37	95	686	645	36,2	37,5	33,0	4,597	10	74,3
8	705	30	5(370)	782	736	38,7	37,1	33,0	4,648	17	98,6
9	754	18	282	874	829	37,0	37,5	32,7	5,036	10	23,9
10	862	40	190	970	924	38,7	38,3	31,5	4,843	10	49,0
11	940	55	100	1069	1018	37,9	37,9	31,5	4,018	10	72,5
12	1021	50	11(370)	1156	1111	38,7	37,5	33,8	5,095	20	97,0
13	1099	26	276	1260	1203	38,3	37,1	31,5	5,074	10	25,1
14	1176	38	183	1350	1297	36,2	37,9	31,1	5,034	10	50,7
15	1251	33	93	1445	1390	38,3	37,5	30,2	4,304	10	74,9
16	1327	30	5(370)	1534	1484	37,8	37,9	30,6	4,381	18	98,6
17	1402	37	273	1624	1579	38,3	38,3	30,2	5,011	10	25,6
18	1480	40	181	1724	1674	38,7	38,3	31,1	5,021	10	51,3
19	1557	37	91	1814	1766	37,3	37,1	31,0	4,018	20	75,1
20	1630	30	3	1908	1858	37,5	37,1	29,4	3,971	35	99,2

Початкова кислотність аноліту складала 1,5 мг-екв/дм³. В цілому рН розчину в аноліті змінювався в межах 3,0–5,1. При проведенні електролізу при силі струму 0,5 А за 20 годин концентрація лугу в катоді досягла 1630 мг-екв/дм³ (6,52 %), концентрація хлориду заліза в аноліті досягла 1858 мг-екв/дм³ – 94,8 г/дм³ (9,48 %) або 4,75 % по Fe_2O_3 .

Цілком можливе підвищення концентрації лугу до 40 % при повторному електролізі за методикою, приведеною в роботі [8]. При подальшому електролізі розчину хлориду натрію в трикамерному електролізері

при поступовому додаванні вихідного розчину хлориду натрію в робочу камеру при очищенні попереднього розчину від NaCl цілком можливо отримувати розчин хлориду заліза із високими концентраціями.

Слід відзначити, що при кожному завантаженні свіжого розчину хлориду натрію у робочу камеру через 4 години електролізу ступінь видалення хлоридів сягав 98–99 %.

При використанні двокамерного електролізера та розміщенні робочого розчину хлориду натрію концентрацією 1709 мг-екв/дм³ в анодній камері та розчину лугу концентрацією 69 мг-екв/дм³ в катодній камері процес електрохімічного розчинення залізного аноду проходив досить ефективно протягом 9-ти годин при силі струму 0,5 А (рис.1).

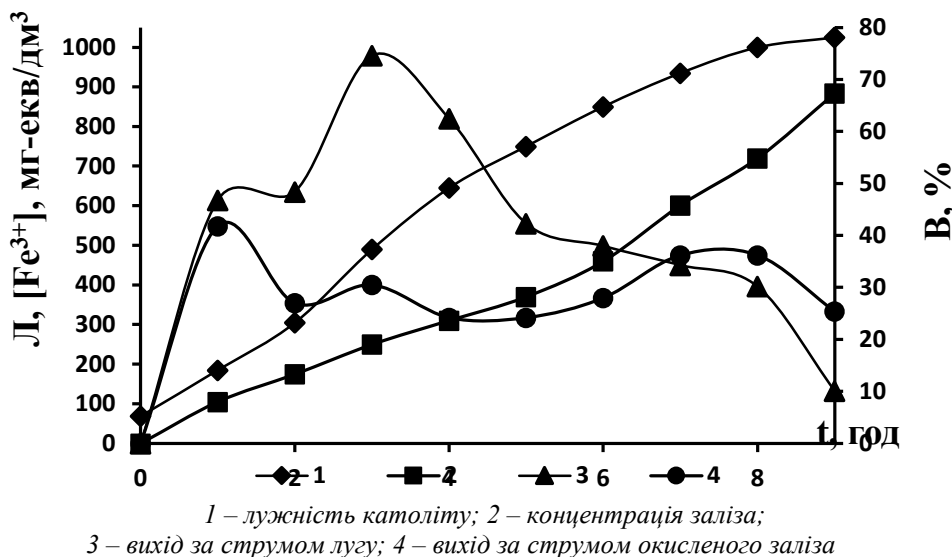
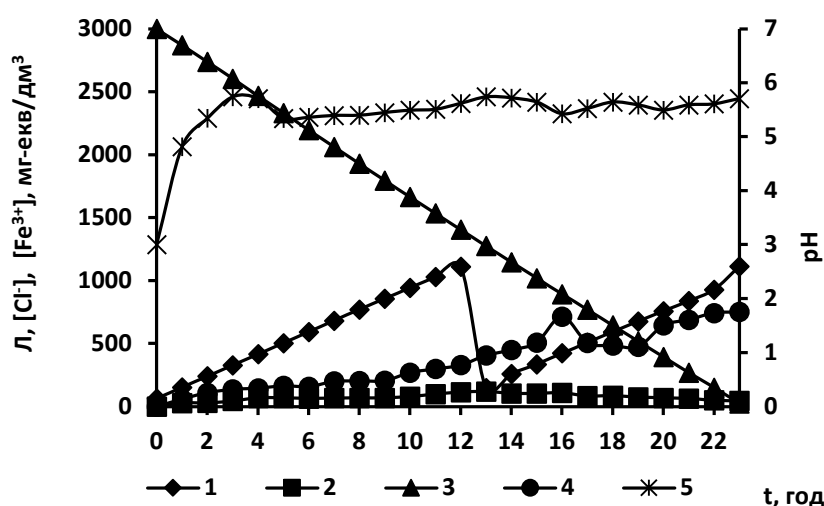


Рис. 1 – Залежність лужності католіту, концентрації заліза в аноліті, виходу за струмом лугу та окисленого заліза від часу електролізу розчину хлориду натрію ([NaCl]=1709 мг-екв/дм³) в двокамерному електролізері (мембрана МК-40, залізний анод, V_к=75 см³, I=0,5 А, j=4,17 А/дм³, U=10В, рН_{анодн.кам.}=4,00–4,15)

За цей час лужність католіту зросла до 1025 мг-екв/дм³, а концентрація заліза зросла всього до 884 мг-екв/дм³. В подальшому електроліз практично зупинився. Це обумовлено отруєнням катіонної мембрани іонами Fe³⁺. До того ж із сторони католіту відбувається гідроліз заліза до Fe(OH)₃, що практично виключає з роботи катіонну мембрану.

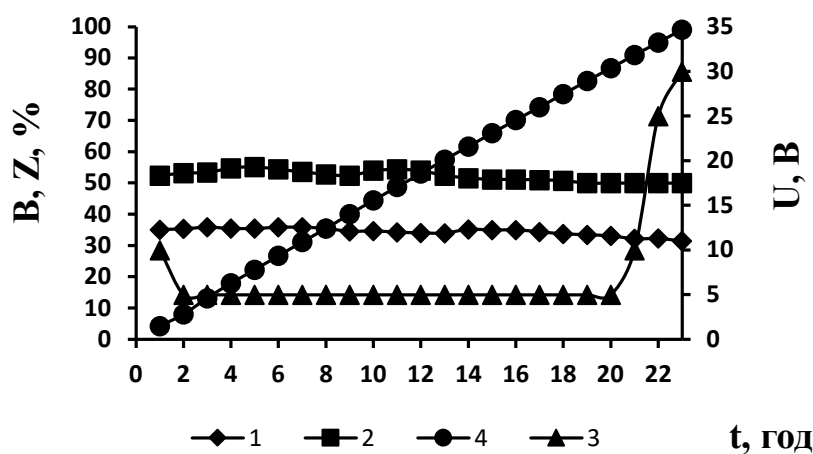
Не дивлячись на очевидні недоліки даного електролізера на початковій стадії процесу вихід за струмом лугу сягав 46–75 %. Очевидно це пов'язано із високим рівнем концентрації іонів натрію в аноліті на початку процесу електролізу.

Для підвищення виходу за струмом хлориду заліза (III) в аноліті в анодну камеру із залізним анодом додавали залізну стружку, яка контактувала із анодом. Для спрощення процесу в робочу камеру трикамерного електролізера помістили розчин хлориду натрію концентрацією 3000 мг-екв/дм³. Процес електролізу проводили при силі струму 0,5 А протягом 23 годин (рис. 2, 3). Вихідна концентрація лугу в католіті 69 мг-екв/дм³, кислотність в аноліті 1,5 мг-екв/дм³.



1 – лужність в катодній області; 2 – лужність в робочій камері;
3 – концентрація хлоридів в робочій камері; 4 - концентрація заліза в анодній області;
5 – рН в анодній області

Рис. 2 – Зміна лужності в катодній області та робочій камері, концентрації хлоридів в робочій камері, концентрації заліза та рН середовища в анодній області від часу електролізу розчину хлориду натрію ($[NaCl]=3000$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері ($V_k=75$ см³, $I=0,5$ А) при використанні залізного аноду з додаванням 15 см³ залізної стружки в анодну область



1 – вихід за струмом хлоридів; 2 – дифузія хлоридів; 3 – напруга; 4 – ступінь вилучення хлоридів

Рис. 3 – Залежність виходу за струмом луку та дифузії хлоридів, напруги, ступеню вилучення хлоридів при електролізі розчину хлориду натрію ($[NaCl]=3000$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері ($V_k=75$ см³, $I=0,5$ А, $j=4,17$ А/дм³) при використанні залізного аноду з додаванням 15 см³ залізної стружки в анодну область

Результати дослідження були дещо несподіваними. При досить ефективному видаленні хлоридів з робочої камери (вихід за струмом сягав 50–55 %) концентрація розчиненого заліза в аноліти була низькою і у сумі не перевищувала 752 мг-екв/дм³ при переході в анодну область 2973 мг-екв/дм³ хлоридів. Якщо врахувати, що

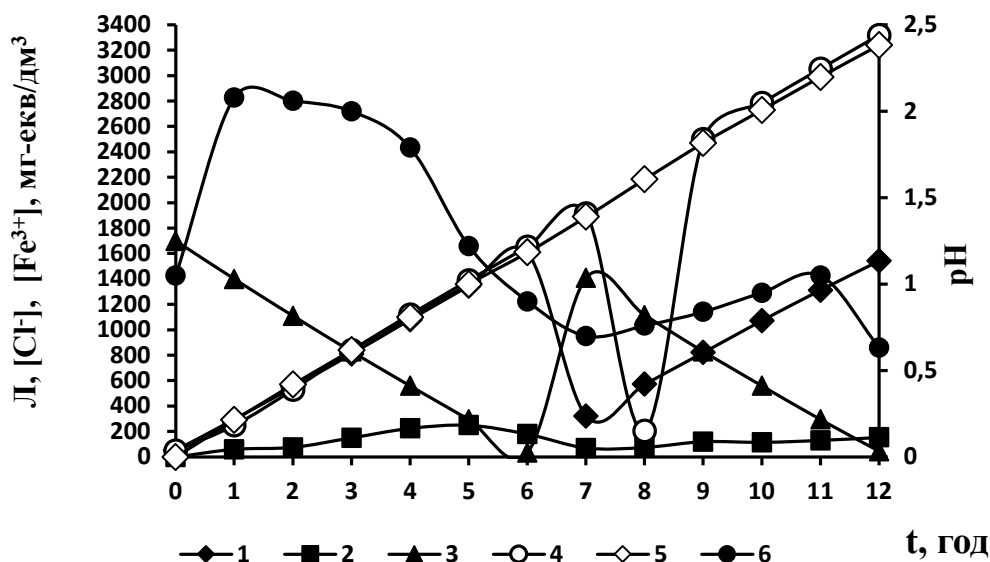
pH в аноліті сягав 5,1–5,7, то не можна сказати, що хлориди в аноліті були у вигляді HCl. При великій кількості заліза навряд чи могла значна кількість хлоридів виділитись із розчину у вигляді Cl₂. Проте, при проведенні електролізу в анодній області утворилась значна кількість синьо-зеленого осаду, який з часом набув бурого кольору. З хімічним складом цей осад відповідав формулі FeOCl.

Зменшення виходу за струмом лугу в катодній області, у порівнянні із дифузією хлоридів із робочої камери в анодну камеру, обумовлено хімічним розчиненням заліза при взаємодії із водою:



Саме цей процес призводить як до підвищення pH середовища і висадження оксихлориду заліза, так і до підвищення ефективності дифузії хлорид-аніонів в анодну область. Наслідком цього є підвищення лужності в робочій камері.

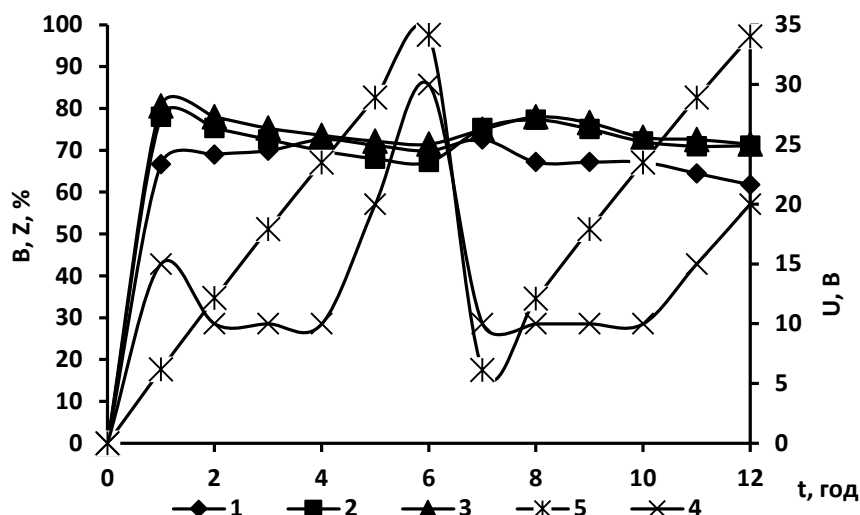
В подальшому процес електролізу хлориду натрію проводили в трикамерному електролізері при концентрації NaCl 1700 мг-екв/дм³, при силі струму 1 А, при лужності католіту 52 мг-екв/дм³, кислотності аноліту 70 мг-екв/дм³. Це дало можливість підтримувати pH розчину на рівні 0,6–2,1. В даному випадку за 12 годин електролізу було отримано розчин хлориду заліза (III) з концентрацією 3240 мг-екв/дм³ (177,120 г/дм³ або 17,7 %) (рис. 4, 5).



1 – лужність в катодній області; 2 – лужність в анодній області;
3 – концентрація хлоридів в робочій камері; 4 – концентрація хлоридів в анодній області;
5 – концентрація заліза; 6 – pH середовища

Рис. 4 – Зміна лужності в катодній області та в робочій камері, концентрації хлоридів в робочій камері та анодній області, концентрації заліза та pH середовища із часом електролізу розчину хлориду натрію ([NaCl]=1700 мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері (V_к=100 см³, I=1 А, j=8,33 А/дм³) із залізним анодом при вихідній лужності в катодній області 52 мг-екв/дм³, кислотності в анодній області 70 мг-екв/дм³

Концентрація лугу в католіті сягала 1542–1600 мг-екв/дм³. Вихід за струмом розчиненого заліза сягав 74,5–80,6 %, дифузія хлоридів 71,1–78 %, лугу 61,8–72,6 %. Лужність в робочій камері сягала 60–250 мг-екв/дм³. Ступінь очищення робочого розчину від хлоридів сягав 97–98 % (рис.5).



1 – вихід за струмом лугу; 2 – вихід за струмом заліза; 3 – дифузія хлоридів; 4 – напруга; 5 – ступінь вилучення хлоридів

Рис. 5 – Залежність виходу за струмом лугу та заліза, дифузії хлоридів, напруги, ступеню вилучення хлоридів від часу електролізу розчину хлориду натрію ([NaCl]=1700 мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері (V_к=100 см³, I=1 А, j=8,33 А/дм³) із залізним анодом

Вихід за струмом розчиненого заліза сягав 74,5–80,6 %, дифузія хлоридів 71,1–78 %, лугу 61,8–72,6 %. Лужність в робочій камері сягала 60–250 мг-екв/дм³. Ступінь очищення робочого розчину від хлоридів сягав 97–98 %.

Висновки. Проведені дослідження довели, що для підвищення концентрації хлориду заліза (III) в аноліті при відносно невисоких концентраціях розчину хлориду натрію доцільно в робочій камері поступово оновлювати знесолені розчини на вихідні. Також результати досліджень демонструють те, що процес електролізу хлориду натрію в двокамерному електролізері з катіонною мембраною проходить ефективно на початковій стадії процесу за високих значень концентрацій в аноліті катіонів натрію. В подальшому за рахунок отруєння мембрани катіонами заліза процес припиняється. З'ясовано, що при використанні в анодній області залізної стружки, що контактує з анодом, вихід розчинного хлориду заліза не перевищує 15 % через випадання значної кількості оксихлориду заліза в осад при підвищенні рН до 5,1–5,7. Підтримання в анодній області трикамерного електролізера із залізним анодом при електролізі хлориду натрію рН на рівні 1–2 в аноліті дозволяє отримати концентрований розчин FeCl₃ при високому виході за струмом як FeCl₃ в аноліті, так і NaOH в католіті.

Перспективи подальших досліджень. Відомо, що ефективність хлоридів заліза (III), як і сульфатів заліза (III), як коагулянтів практично однакова. З іншої сторони, розділення хлоридів та сульфатів, що присутні в концентратах, які необхідно переробляти, є складною проблемою. Тому цікаво отримувати коагулянти на основі солей заліза (III) при електролізі суміші хлоридів та сульфатів натрію. Цей процес є досить перспективним при переробці відходів знесолення води – концентратів її зворотньоосмотичного опріснення.

Список використаної літератури

1. Gomelya M., Hrabitchenko V., Trokhymenko A., Shabliy T. Research into ion exchange softening of highly mineralized waters // Eastern-European journal of Enterprise Technologies, 2016. 4/10 (82). P. 4–9.
2. Epsztein R., Nir O., Lahav O., Green M. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme // Chemical Engineering Journal, 2015. 279. P. 372–378.
3. Gomelya M., Trokhymenko A., Hlushko O., Shabliy T. Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies pollution // Eastern-European Journal of enterprise technologies, 2018. 1/10 (91). P. 55–61.

4. Htira T., Cogné C., Gagniere E., Mangin D. Experimental study of industrial wastewater treatment by freezing // Journal of Water Process Engineering, 2018. 23. P. 292–298.
5. Ferry J., Widyolar B., Jiang L., Winston R. Solar thermal wastewater evaporation for brine management and low pressure steam using the XCPC // Applied Energy, 2020. 265.
6. Wenyi Deng, Yaxin Su, Weichao Yu. Theoretical calculation of heat transfer coefficient when sludge drying in a nara-type paddle dryer using different heat carriers // Procedia Environmental Sciences, 2013. 18. P. 709–715.
7. Chafi M., Gourich B., Essadki A., Vial C., Fabregat A. Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye // Desalination, 2011. 281. P. 285–292.
8. Трус І. М., Гомеля М. Д., Радовенчик Я.В. Спосіб концентрування розчинів лугу при електрохімічній переробці елюатів, що містять солі натрію // Східно-Європейський журнал передових технологій, 2013. 5/6 (65). С. 20–23.

Надійшла до редакції 06.03.2020

Kryzhanovska Ya. P., Makarenko I. M., Gomelya M. D., Shabliy T. O.

ELECTROCHEMICAL UTILIZATION OF SODIUM CHLORIDE SOLUTIONS WITH OBTAINING IRON CHLORIDES

The problem of demineralization of natural mine waters and other waters with high mineralization today is acute. Based on the analysis of scientific publications in recent years, the main trends in the field of water treatment and wastewater treatment have been identified. When choosing a method of natural and wastewater treatment should pay attention to the peculiarities of the processes.

The most appropriate approaches to the processing of concentrated solutions to produce useful products. If the sulfates, calcium and magnesium, were relatively easy to distinguish from the water, the most problematic is the recycling of sodium chloride. The purpose of this article is to determine the electrochemical recycling of sodium chloride with obtaining concentrated solutions of iron (III) chloride and alkali.

In this work, the processes of electrochemical processing of sodium chloride solutions to obtain iron (III) chloride and alkali in a three-chamber electrolyzer with anion exchange membrane MA-41 and a cation exchange membrane MK-40 and in a two-chamber electrolyzer with a cation exchange membrane MK-40 were investigated.

In the processing of concentrates with a relatively low level of salinity in three-chamber electrolytic cell with an iron anode to achieve a sufficient concentration of ferric chloride in anolyte necessary in the working chamber continuously feeding fresh solution of sodium chloride, after reducing its concentration to values below 10 mg-equiv/dm³. The concentration of alkali in the cathode region, it is advisable to raise to ~1500 mg-equiv/dm³. With a further increase of the alkali concentration in catholyte significantly increase the electrical resistance of the system. Studies have shown that to increase the concentration of iron (III) chloride in anolyte at relatively low concentrations of sodium chloride solution useful in the working chamber to progressively upgrade desalinated solutions for the starting ones. It should be noted that each load of fresh sodium chloride solution into the working chamber after 4 hours of electrolysis, the degree of removal of chlorides has reached 98-99 %.

Also, the research results show that the process of electrolysis of sodium chloride in a two-chamber cell with a cationic membrane MK-40 is effective at the initial stage of the process at high concentrations in the anolyte of sodium cations. Despite the obvious shortcomings of this cell at the initial stage of the process, the yield of alkali current reached 46-75 %. Subsequently, due to poisoning of the membrane by iron cations, the process stops.

To increase the current yield of ferric chloride (III) in the anolyte, iron shavings in contact with the anode were added to the anode chamber with an iron anode. It was found that when using iron shavings in contact with the anode in the anode region, the yield of soluble iron chloride does not exceed 15 % due to the precipitation of a significant amount of iron oxychloride in the sediment with increasing pH to 5.1-5.7. Maintaining a three-chamber electrolyzer with an iron anode in the anode region during the electrolysis of sodium chloride pH at the level of 1–2 in the anolyte allows to obtain a concentrated FeCl₃ solution at high current yield of both FeCl₃ in the anolyte and NaOH in the catholyte.

Key words: sodium chloride, iron chloride, electrolysis, catholyte, anolyte, three-chamber electrolyzer, two-chamber electrolyzer.

References

1. Gomelya M., Hrabitchenko V., Trokhymenko A., Shabliy T. (2016), "Research into ion exchange softening of highly mineralized waters", *Eastern-European journal of Enterprise Technologies*, no 4/10 (82), pp. 4–9.
2. Epsztein R., Nir O., Lahav O., Green M. (2015), "Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme", *Chemical Engineering Journal*, no 279, pp. 372–378.
3. Gomelya M., Trohymenko A., Hlushko O., Shabliy T. (2018), "Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies pollution", *Eastern-European Journal of enterprise technologies*, no 1/10 (91), pp. 55–61.
4. Htira T., Cogné C., Gagniere E., Mangin D. (2018), "Experimental study of industrial wastewater treatment by freezing", *Journal of Water Process Engineering*, . no 23, pp. 292–298.
5. Ferry J., Widyolar B., Jiang L., Winston R. (2020), "Solar thermal wastewater evaporation for brine management and low pressure steam using the XCPC", *Applied Energy*, no 265.
6. Wenyi Deng, Yaxin Su, Weichao Yu. (2013), "Theoretical calculation of heat transfer coefficient when sludge drying in a nara-type paddle dryer using different heat carriers", *Procedia Environmental Sciences*, no 18, pp. 709–715.
7. Chafi M., Gourich B., Essadki A., Vial C., Fabregat A. (2011), "Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye", *Desalination*, no 281, pp. 285–292.
8. Trus I., Gomelya M., Radovenchik Y. (2013), "Sposib koncentruvannja rozchyniv lughu pry elektrokhimichnij pererobci eljuativ, shho mistjatj soli natriju", *Skhidno-Jevropejskij zhurnal peredovykh tekhnologij*. no 5/6 (65). pp. 20–23.

УДК 678.664

**ФОМЕНКО² А. О., к. ф.-м. н.; ОВСЯНКИНА¹ В. О., к.х.н., доцент;
ШАХНОВСЬКИЙ¹ А. М., к.т.н., доцент; ШИЩИМЕНКО¹ А. В., студент**
Національний технічний університет України
¹«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ГІБРИДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ОЛІГОМЕРНИХ СІЛСЕСКВІОКСАНІВ МЕТОДОМ РОЗСПЮВАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ У МАЛИХ ТА ВЕЛИКИХ КУТАХ.

Створення наноструктурованих органо-неорганічних матеріалів – один з перспективних напрямків сьогодення. Головною проблемою, яка виникає при використанні нанопоповнювачів, це важкість забезпечення рівномірного розподілу неорганічної фази в полімерній матриці. Тому більш раціональним є створення наночасток, які здатні ковалентно зв'язуватися з полімерною матрицею. Це забезпечує як рівномірний розподіл неорганічної фази, так і суміщення фаз різної природи. Поліедральні олігомерні силсесквіоксани (ПОСС) заслуговують уваги з точки зору використання їх в якості таких наноструктуруючих агентів. На сьогодні найуживанішими у своєму ряді є октоедральні олігомерні силсесквіоксани. Але їх використання для створення гібридних матеріалів пов'язано з такими труднощами як велика вартість, складність їх синтезу, один тип структурування в системах на їх основі.

Більш доступними, з точки зору одержання, є суміші олігосилсесквіоксанів, що вміщують у своєму складі ПОСС-структури. Разом з тим, не дивлячись на значний прогрес у синтезі наноструктурованих систем на основі сумішей олігосилсесквіоксанів, дослідження властивостей та структури для систем такого типу практично відсутні.