УДК 661.872

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСОБО ЧИСТЫХ ФЕРРАТОВ (VI)

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

Изучены процессы получения ферратов(VI) с помощью гипохлоритного и комбинированного способов в концентрированных растворах гидроксидов щелочных металлов (10 – 16 М OH^-). Рассмотрены пути улучшения качества синтезированных ферратов. Предложена технологическая блок-схема для получения соединений Fe(VI) повышенной чистоты. Описана конструкция и применение энергоэффективного IFO−реактора.

Processes of production of ferrates(VI) via hypochlorite and combined methods in concentrated alkali metals solutions (10-16 M OH^-) have been studied. Ways for enhanced quality of synthesized ferrates were reviewed. Technological block-scheme for obtaining of high-purity Fe(VI) compounds has been proposed. Construction and usage of energy-efficient IFO reactor were described.

Ключевые слова: синтез ферратов(VI), гипохлоритный способ, комбинированный способ, чистота ферратов.

Введение. Ферраты щелочных и щелочноземельных металлов находят широкое применение в энергетике, органическом синтезе, производстве катализаторов, водоочистке и др. [1−3]. В настоящее время для их синтеза применяются, в основном, два наиболее востребованных способа [3, 4], разработанных несколько десятилетий назад: химический (гипохлоритный) и комбинированный (включающий электрохимическую и химические стадии). Эти технологии характеризуются существенными энергозатратами, наличием большого количества отходов и невысоким выходом целевого продукта. Например, водород и кислород, попутно образующиеся в ходе комбинированного процесса, попросту выбрасываются в атмосферу. В условиях острого дефицита и дороговизны энергоресурсов такое отношение к уникальному топливу (H_2) является недопустимым [4].

Кроме того, чистота твердых ферратов, полученных по классическим технологиям [3], уже не удовлетворяет требованиям, которые стоят перед современным производством особо чистых препаратов. Следует также добавить, что присутствие незначительных примесей (соединений Co, Mn, Ni, Cr и др.), снижающих устойчивость твердых ферратов и их растворов [3, 4], делает проблематичным их длительное хранение и, с учетом высокой себестоимости, сдерживает их широкомасштабное производство и применение.

На последней волне повышенного интереса к ферратам разрабатываются научные основы новых и усовершенствуются существующие технологии их производства [4, 5]. Однако, большинство из т.н. синтезов in situ [5], существенно упрощающих технологический процесс, имеют низкую производительность и не обеспечивают получение твердых ферратов с заданными свойствами и требуемой чистоты.

В этой связи актуальной задачей является разработка физико-химических основ ресурсосберегающих технологий с применением энергоэффективного оборудования для получения производных Fe(VI) высокой чистоты. Данная статья является первым шагом в этом направлении.

Методика эксперимента. Соединения Fe(VI) получали гипохлоритным и комбинированным способами, в соответствии с рекомендациями, изложенными в [3, 4].

Содержание ферратов контролировали с помощью прямого потенциометрического титрования раствором гексагидроксохромата(III) пробы, содержащей соединения Fe(VI) [5] или определяли исходя из фотометрических данных при длине волны λ=505 нм (ε=1150).

Для приготовления щелочных растворов использовали гидроксиды натрия (ч., х.ч., ос.ч.) и калия (х.ч. и ос.ч.). Вода проходила две ступени дистилляции и дополнительную очистку с помощью $KMnO_4$. В качестве железосодержащего сырья использовали сталь Ст 3 и электролитическое железо (комбинированный метод) и соль $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (х.ч.) (гипохлоритный метод).

Для экспериментов применяли также органические соединения: метанол−сырец (96 %), метанол очищенный (99 %) и пропаналь (97 %).

Результаты и обсуждение. Промышленное производство кристаллических ферратов основано на их выделении из концентрированных растворов, получаемых в ходе транспассивного анодного растворения железа в щелочной среде (14 – 16 М OH^-) :

$$Fe + 8OH^- - 6e^- \rightarrow FeO_4^{2-} + 4H_2O, \quad (1)$$

либо путем окисления соединений железа(III) гипохлоритом:

$$2[Fe(OH)_4]^- + 3ClO^- + 2OH^- \rightarrow 2FeO_4^{2-} + 3Cl^- + 5H_2O, \quad (2)$$
$$2FeO(OH) + 3ClO^- + 4OH^- \rightarrow 2FeO_4^{2-} + 3Cl^- + 3H_2O, \quad (3)$$
$$2Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 3ClO^- + 10OH^- \rightarrow 2FeO_4^{2-} + 3Cl^- + 6NO_3^- + 23H_2O. \quad (4)$$

Образующиеся в результате (1−4) оксоанионы феррата переводят с помощью кристаллического гидроксида калия в нерастворимую форму:

$$FeO_4^{2-} + 2KOH_{(s)} \rightarrow K_2FeO_{4(s)} + 2OH^-. \quad (5)$$

Осадок феррата калия, накапливающийся в результате обменной реакции (2), в дальнейшем подвергают многоступенчатой промывке, перекристаллизации, экстракции в неорганических и органических растворителях и последующей сушке [3]. Чистота кристаллических ферратов, во многом, зависит от чистоты применяемых исходных веществ (железосодержащего сырья, гидроксидов щелочных металлов, воды и др.) и растворителей, а также условий проведения очистки и сушки. Важную роль также играет достигаемая при синтезе глубина протекания реакций разложения ферратов:

$$4FeO_4^{2-} + 10H_2O \rightarrow 4[Fe(OH)_4]^- + 3O_2 + 4OH^-, \quad (6)$$
$$4FeO42– + 6H2O \rightarrow 4FeOOH(s) + 3O2 + 8OH– \quad (7)$$

и взаимодействия их с примесями (Red), проявляющими восстановительные свойства:

$$Fe(VI) + Red \rightarrow Fe(III) + Ox, \quad (8)$$

Ниже рассмотрено влияние различных факторов на качество целевого продукта синтеза, на основании чего будет предложена технологическая блок-схема получения кристаллических ферратов особой чистоты.

Влияние гидроксидов щелочных металлов. В производстве ферратов расход NaOH или KOH на единицу целевого продукта очень высокий, поскольку они берутся в значительном избытке, что обусловлено созданием условий для стабильности соединений Fe(VI). Известно, что чистота исходных гидроксидов щелочных металлов во многом определяет выход целевого продукта [3]. Следовательно, в производстве ферратов особое внимание необходимо уделять их квалификации, поскольку даже незначительное количество примесей (соединения тяжелых металлов, агентов-восстановителей и органических веществ) в исходной щелочи с учетом ее высокой концентрации в растворе (14−16 М), может привести к существенному ухудшению показателей синтеза. Установлено, что многие товарные марки KOH и NaOH (даже х.ч.), различных производителей не подходят для получения ферратов с заданными свойствами. В литературных источниках внимания этим вопросам уделяется недостаточно. А рекомендации, в основном, сводятся к запрету использования технической щелочи [3] и в некоторых случаях ее предварительной очистке с помощью ферратной обработки [2]. Как было установлено, применение ферратов действительно улучшает ее качество за счет окисления восстановителей, но при этом в системе образуется осадок гидроксида железа, который необходимо отделять от маточного раствора, что усложняет процедуру очистки. Кроме того, некоторая часть железа(III) остается в растворе, что негативно сказывается на последующих этапах получения ферратов. Можно предложить обрабатывать щелочные растворы озоном, который будет производится на месте потребления из кислорода:

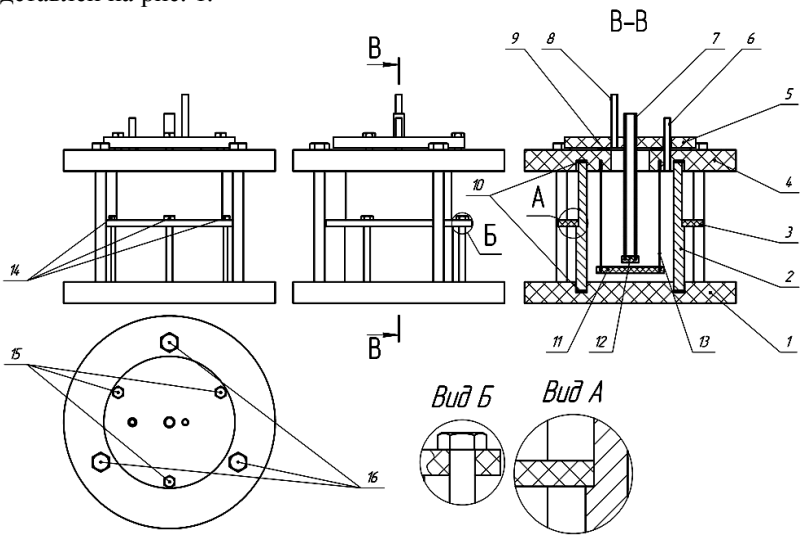
$$3O_2 \rightarrow 2O_3, \quad (9)$$

являющегося побочным продуктом комбинированного способа:

$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- \quad (10)$$

Следует заметить, что кислород, генерируемый в соответствии с (10) имеет превосходную степень чистоты [7], что позволяет после достаточно простой очистки от водяных паров и щелочного тумана использовать его в озонаторах. Как показали эксперименты, предварительная обработка озоном превосходит по эффективности обработку с помощью перманганата, хлора, гипохлорита или феррата. Вероятно это связано с тем, что в этих условиях озон проявляет себя, как более сильный окислитель по сравнению

с другими веществами. Кроме того после такой процедуры в растворе не остается посторонних веществ, как в случае с другими окислителями − хлоридов при обработке хлором и гипохлоритом, соединений марганца и железа при использовании соответственно перманганата и феррата. Однако, в некоторых случаях применение озона выгоднее сочетать с ферратной обработкой, которая производится в т.н. IFO−реакторах (in situ ferrate oxidation). В этом случае примеси могут окисляться по трем направлениям: непосредственно на аноде либо вступая во взаимодействие с электрогенерированными анионами феррата и далее озона. Такая комплексная очистка является наиболее эффективной. Прототип простейшего IFO−реактора представлен на рис. 1.



1- основание реактора, 2- анод, 3- кольцо, 4- крышка реактора, 5- фиксирующая пластина, 6- патрубок для выхода O_2, 7- катод, 8- патрубок для выхода H_2, 9,10- прокладки, 11- днище мембраны, 12- заглушка, 13- мембрана, 14,15,16- резьбовые соединения

Рис. 1 − IFO−реактор для синтеза ферратов(VI) и ферратной обработки.

Было установлено, что без окислительной обработки щелочных растворов не удается достичь содержания K_2FeO_4 в конечном продукте > 95 %, поэтому процедура дополнительной очистки в независимости от степени чистоты применяемых гидроксидов, должна быть обязательной.

Ниже приведены данные (табл. 1), иллюстрирующие влияние чистоты применяемых гидроксидов на эффективность синтеза ферратов на первой стадии (1) комбинированного способа.

Таблица 1 − Зависимость выхода по току FeO_4^{2-} от чистоты гидроксида натрия при синтезе ферратов комбинированным способом

Чистота щелочи	NaOH (ч.)	NaOH (х.ч.)	NaOH (ос.ч.)	*NaOH (ос.ч.)
ВТ (FeO_4^{2-}), %	21	38	46	52
Примечание: 14,2 М NaOH, J=50 А/м^2, τ=1 ч, Т=298 К, анод − сталь Ст 3; *NaOH (ос.ч.) − гидроксид натрия после специальной обработки.				

Как упоминалось выше, влажный осадок феррата калия, полученный в результате (5), проходит многоступенчатую очистку для чего применяется твердый КОН и его растворы. Установлено, что чистота гидроксида калия и воды на этих стадиях технологического цикла имеет решающее значение, даже более важное чем на первых этапах синтеза. Поэтому вода и растворы КОН также подлежат специальной очистке от примесей различной природы.

Влияние железосодержащего сырья. Известно, что примеси тяжелых металлов содержащихся в исходном сырье оказывают негативное влияние на показатели производства [1, 4] и качество товарных ферратов. Поэтому для синтеза необходимо применять железосодержащие соединения с минимальным количеством таких элементов, как марганец, хром, кобальт, никель и др. Для гипохлоритного метода наилучшие результаты достигнуты при использовании нитратов железа(III), для комбинированного − малоуглеродистых сталей. Более подробно этот обширный вопрос будет изложен в последующих публикациях.

Влияние органических растворителей. Большую роль играет чистота применяемых органических растворителей, причем одинаково важно чтобы они не содержали воду и посторонние органические ве-

щества, способные к окислению ферратами. Одними из наиболее востребованных для очистки ферратов являются низшие спирты (метанол и этанол). Необходимо заметить, что в этаноле неорганические соли и основания растворяются хуже, чем в метаноле. Кроме того этанол, в отличие от метанола образует с водой азеотроп, затрудняющий его абсолютизацию. Поэтому использование метанола является более предпочтительным в контексте рассматриваемых вопросов.

Метанол-сырец содержит большое число разнообразных примесей (воду, эфиры, альдегиды, кетоны, высшие спирты и др.) (табл. 2).

Таблица 2 − Температуры кипения некоторых компонентов метанола−сырца

Вещество	CH_3OH	C_2H_5CHO	C_2H_6O	C_4H_4O	C_2H_4O	C_3H_6O	HCO_2CH_3
$t_{кип}$, ^0C	65	49	−25	31	20	56	32

Эти соединения образуют сложные азеотропные смеси, разделение которых представляет непростую задачу. Хорошо отделяются только вещества с высоким коэффициентом ректификации (ацетальдегид, фуран, ацетон, метилформиат и др.) (табл. 2). Даже в товарном метаноле, прошедшем специальную очистку, в заметных количествах могут содержаться органические примеси. Как показали предварительные эксперименты практически все вышеперечисленные соединения разрушают ферраты. Кроме того, в процессе очистки твердых ферратов с помощью спиртов, содержащих примеси альдегидов и кетонов, создаются благоприятные условия (низкие температуры, наличие гидроксидов щелочных металлов и примесных соединений марганца, служащих катализатором) для протекания реакции альдольной конденсации, в результате чего образуются соединения, которые также вступают в реакцию с ферратами.

Поскольку в литературе не раскрыто влияние примесей органической природы на технологические показатели процесса и свойства синтезированных ферратов, то были проведены специальные исследования по установлению особенностей синтеза ферратов в присутствии компонентов, наиболее часто встречающихся в спиртах. В качестве первого объекта для модельного исследования был выбран пропаналь. Очевидно, что наиболее вероятной реакцией этого типичного представителя альдегидов является окисление его до пропановой кислоты. В ходе опытов это предположение было экспериментально подтверждено. После смешения компонентов достаточно быстро ощущается резкий специфический запах, характерный для пропановой кислоты, а жидкая фаза приобретает желтоватый оттенок, свидетельствующий о появлении соединений железа(III):

$$CH3CH2CHO + Fe(VI) \rightarrow CH3CH2COOH + Fe(III) \qquad (11)$$

Экзотермическая реакция сопровождается ощутимым выделением тепла, зависящим от количества взятых реагентов. В некоторых случаях фиксировали закипание альдегида и даже небольшие хлопки. Поэтому, во избежание неконтролируемого протекания реакции, взаимодействие прерывали путем быстрого смешения реакционной смеси с охлажденной водой. Естественно, что в условиях реального синтеза таких негативных последствий, как выброс кипящего растворителя быть не должно, поскольку содержание пропаналя и других альдегидов в очищенном метаноле невелико. Тем не менее часть ферратов вследствие протекание реакций типа (11) неизбежно теряется, соответственно наблюдается снижение выхода целевого продукта и его чистоты. Эта величина находится в прямой зависимости от содержания примесей, объема экстрагента и количества стадий экстракции. Как следует из данных табл. 3, наличие большого количества примесей в составе органических растворителей обуславливает получение целевого продукта более низкого качества.

Таблица 3 − Влияние чистоты метанола на содержание K_2FeO_4 в конечном продукте

Растворитель	CH_3OH сырец	CH_3OH очищенный	CH_3OH очищ. + 0,5 % C_2H_5CHO	CH_3OH очищ. + 5 % H_2O
ω K_2FeO_4, %	81	95	86	88

Естественно, что все особенности, которые описаны выше для метанола, имеют место и в случае применения в качестве растворителя этанола с той лишь разницей, что состав примесей при этом может несколько отличаться.

Ранее считалось [3], что присутствие в спиртах воды, если ее содержание не превышает 20% существенно не влияет на качество твердых ферратов. Однако, как показали более тщательные эксперименты − даже 5 % воды в метаноле могут уменьшать содержание Fe(VI) примерно на 7% в целевом продукте (табл. 3).

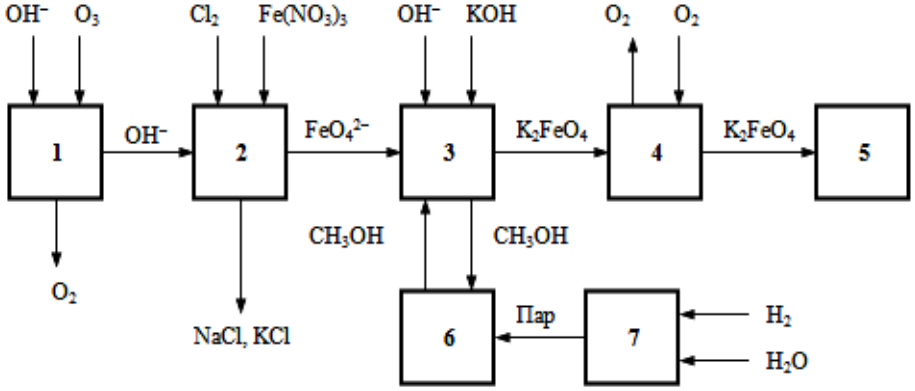
Глубокая очистка применяемых растворителей от органических примесей и воды является важнейшей стадией при получении ферратов высокой чистоты. Поэтому, с учетом поставленной задачи, необ-

ходимо предусмотреть в технологическом цикле операции по дополнительной очистке товарных органических растворителей от воды и соединений, реагирующих с ферратами. Отработанные растворители, содержащие неорганические вещества и органические продукты окисления также подлежат переработке с целью возвращения их в передел. В процессе взаимодействия ферратов с примесями в системе образуются вещества, которые как правило, имеют более высокую температуру кипения (например, этановая или пропановая кислоты), чем исходные органические растворители, поэтому логично применять перегонку спиртов в ректификационных колоннах. Однако известно, что последние являются весьма энергоемкими видами оборудования, поэтому в качестве энергоносителя для обеспечения их работы представляется целесообразным использовать водород, который в больших объемах образуется при получении ферратов с помощью комбинированного метода или электролизного хлора для гипохлоритного метода. Предложено с помощью водорода в специальных котельных установках [8] генерировать водяной пар для питания ректификационных аппаратов. Таким образом, использование в предлагаемом варианте водорода, ранее выступавшего в роли балласта, сулит существенный рост энергетической эффективности производства ферратов.

Влияние температуры очистки и режимов сушки . Как было показано выше, в процессе очистки имеют место реакции (6), (7) и (8), приводящие к непроизводительным потерям целевого продукта и снижению его чистоты. Поэтому, для уменьшения их скорости, операции должны производиться при низких температурах. Было установлено, что температурный интервал 0−5^0 С для первых трех ступеней является наиболее оптимальным. На последующих стадиях температура может быть повышена не более чем на 5−10 ºС.

После всех стадий очистки важным завершающим этапом всего синтеза является сушка, которую лучше всего проводить в среде осушенного кислорода или азота при температуре не превышающей 50^0 С. Причем начинать эту стадию следует с 40 ºС, а затем после определенного времени сушки температура может быть повышена. Кислороду следует отдать предпочтение, поскольку он образуется в достаточном количестве при комбинированном способе синтеза.

На рис. 2 представлена технологическая блок-схема для получения кристаллического феррата калия повышенной чистоты. Такое производство целесообразно размещать на предприятиях, специализирующихся на выпуске хлора и щелочи в промышленных масштабах.



1- аппарат для очистки щелочи, 2-основной реактор, 3-аппарат для очистки, 4- сушильный аппарат, 5- упаковочный аппарат, 6- ректификационная колонна, 7- парогенератор

Рис. 2 − Технологическая блок-схема для синтеза феррата калия.

В аппарат *1* подается концентрированный щелочной раствор (14−16 М OH^-) для очистки озоном. Как упоминалось выше, если раствор сильно загрязнен, то предварительную очистку начинают в IFO−реакторе (рис. 1). Далее очищенный раствор поступает в основной реактор *2*, где он при низкой температуре насыщается хлором с целью получения гипохлорита, который реагирует с нитратом железа(III) с образованием соединений Fe(VI) в соответствии с уравнением химической реакции (4). Затем ферратный раствор поступает в аппарат *3*, в котором происходят стадии осаждения, растворения и экстракции с использованием гидроксида калия и метанола. Использованный метанол очищают в ректификационной колонне *6*, которая питается паром, производимым с помощью водорода в парогенераторе *7*. В сушильном аппарате 4 удаляются остатки влаги и органических веществ, после чего кристаллический феррат калия поступает в упаковочный аппарат.

При реализации такой схемы снижаются затраты на получение ферратов, упрощается технология и повышается безопасность производства:

− на первой стадии синтеза (1−4) предложено использовать концентрированный щелочной раствор (полуфабрикат смежного производства щелочи) вместо более дорогостоящих кристаллических гидроксидов;

− раствор гипохлорита готовится на месте потребления на основе щелочного раствора и хлора, поступающего по трубопроводу из смежного производства. Хлор при этом можно не очищать и не осушать. Хлориды щелочных металлов, образующиеся в процессе получения гипохлорита возвращаются в хлорное производство;

− в предлагаемом производственном цикле получения ферратов предусмотрена возможность использования электролитического водорода и кислорода, образующихся при электрохимическом получении хлора и ферратов.

− после применения всех рекомендованных процедур, получаемые образцы содержат не менее 99 % основного вещества и могут храниться достаточно длительное время без видимых следов разложения.

Выводы. В результате выполненных экспериментов, была усовершенствована технология синтеза ферратов (VI) высокой чистоты и сделаны практические рекомендации по ее осуществлению с использованием энергоэффективного оборудования, обеспечивающего получение соединений Fe(VI) с содержанием не менее 99 % целевого продукта, а также снижение себестоимости и экологической безопасности производства.

Литература

1. Sharma V.K. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant // Advances in Environmental Research. – 2002. – Vol. 6, № 2. – P. 143 – 156.
2. Farmand M., Jiang D., Wang B., Ghosh S. et al. Super-iron nanoparticles with facile cathodic transfer // Electrochemistry communications. − 2011. − Vol. 13, Issue 9. − P. 909−912
3. Delaude L., Laszlo P. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI) // J. Org. Chem. – 1996. – Vol. 61, № 18. – P. 6360 – 6370.
4. Головко Д. А., Беляновская Е.А., Головко И.Д. Усовершенствование технологии получения ферратов щелочных металлов // Наукові праці ОНАХТ. – 2012. – Вип. 41, Т. 2. – С. 211–215.
5. He W., Wang J., Yang C. et al. The rapid electrochemical preparation of dissolved ferrate(VI): Effects of various operating parameters // Electrochimica Acta. − 2006. − Vol. 51, Issue 10. − P. 1967–1973.
6. Golovko D. A., Sharma V.K., Suprunovich V.I. et al. A simple potentiometric titrarion to determine concentration of ferrate(VI) in strong alkaline solutions // Analytical letters. − 2011. − Vol. 44, Issue 7. − P. 1333−1340.
7. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. – М., Химия: 1970. – 264с.
8. Головко Д.А. Пути снижения энергозатрат при синтезе ферратов // Наукові праці ОНАХТ. − 2013. − Вип. 43, Т.1. − С. 56−61.