

УДК 544.653.1:661.461.7

Сосновская Нина Геннадьевна,

к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
sosnina148@mail.ru

Добрынина Надежда Николаевна,

к.т.н., доцент кафедры «Физико-математические науки»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
nadya.dobrynina.75@mail.ru

Истомина Наталия Владимировна,

д.х.н., профессор, профессор кафедры «Технология электрохимических производств»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», proector@angtu.ru

Ляпустин Роман Юрьевич,

аспирант кафедры «Технология электрохимических производств»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», ter@angtu.ru

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРА БРОМИСТО-БРОМНОГО ЖЕЛЕЗА

Sosnovskaya N.G., Dobrynina N.N., Istomina N.V., Lyapustin R.Y.

THE ELECTROLYSIS SOLUTION OF BROMIDE-BROMINE IRON

Аннотация. В статье представлены основные результаты исследования процесса электрохимического получения брома из раствора бромисто-бромного железа с использованием бездиафрагменного электролизера и электролизера с разделением катодного и анодного пространств с помощью диафрагмы. Установлен характер изменения концентраций ионов брома и железа в католите и анолите в зависимости от условий электролиза.

Ключевые слова: бром, бромисто-бромное железо, электролизер, диафрагма.

Annotation. The article presents the main results of the study of the process of electrochemical production of bromine from a solution of bromide-bromine iron using a non-diaphragm electrolyzer and an electrolyzer with the separation of the cathode and anode space using a diaphragm. The nature of changes in the concentrations of bromine and iron ions in the catholyte and anolyte depending on the conditions of electrolysis is established.

Keyword: bromine, bromide-bromine iron, an electrolytic cell diaphragm.

Бром и его соединения широко используются в разных областях промышленности и, прежде всего, для производства органических и неорганических бромидов и броматов. Соединения брома применяются в химической промышленности (в частности, для синтеза антипиренов – веществ, препятствующих горючести полимеров), в фотопромышленности, в производстве дезинфицирующих препаратов, в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями растений, в фармацевтической промышленности, как сырье для производства лекарственных средств, при производстве ряда красителей (в виде бромидов натрия, калия, аммония), для тушения пожаров в случаях, когда исключается применение воды (бромистый метил, хлор-бромные производные метана).

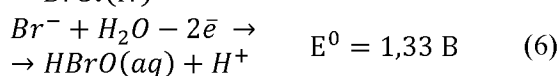
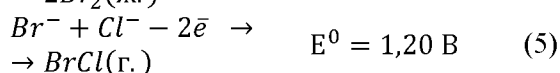
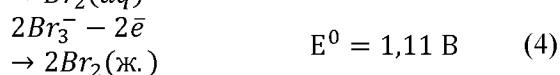
Применяемые в промышленности способы получения брома из природных вод основаны на окислении бромидов до элемен-

тарного брома с последующим извлечением последнего из раствора. Окисление бромидов обычно производят хлором или хлорной водой. Условно процессы получения бромной продукции из природных вод и рассолов можно разделить на два вида. Это, во-первых, процессы окислительной технологии, основанные на переводе бромид иона в элементный бром и последующем выделении брома из водного раствора, а, во-вторых, процессы экстракции, заключающиеся в выделении брома из рассола без изменения его валентного состояния в виде солей с помощью селективных органических реагентов [1,2]. В настоящее время, большинство производителей брома использует недорогой, но очень токсичный реагент – хлор. В этой связи предложены различные варианты технологий с получением хлора непосредственно на месте электролизом, либо доставкой его до производства, что весьма пробле-

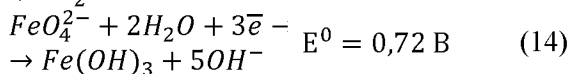
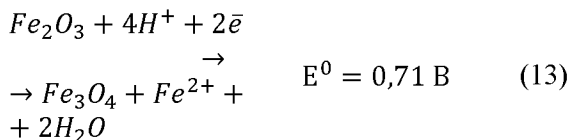
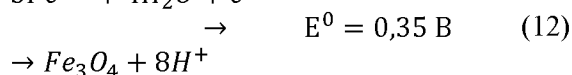
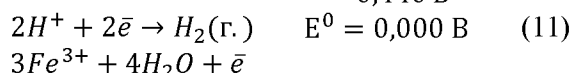
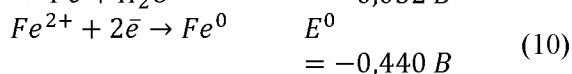
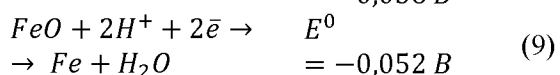
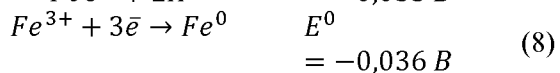
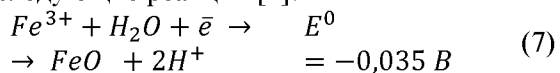
матично. В качестве поглотителя обычно применяют бромид железа (II). Образующийся раствор бромисто-бромного железа является конечным продуктом в технологии извлечения брома и используется далее, как концентрат, для получения жидкого брома и различных его соединений [4-9].

Для оптимизации технологии получения брома, исключая использование опасного хлора и накопление хлорного железа, одним из наиболее перспективных направлений является применение электрохимических методов. Большинство разрабатываемых электрохимических процессов получения брома основано на выделении его из рассолов. Однако, этот процесс не является самостоятельным способом получения брома, а только стадией процесса, которая может применяться в сочетании с любым способом извлечения элементарного брома, например с отгонкой паром или отдувкой воздухом.

Нами исследован процесс получения брома из раствора бромисто-бромного железа методом электролиза. Согласно [4], при электролизе бром образуется при потенциалах 1-1,3 В (н.в.э). При данных потенциалах в анодном пространстве могут протекать следующие реакции [3]:



В катодном пространстве могут протекать следующие реакции [3]:



Для проведения электролиза собирали стандартную принципиальную электрическую схему, включающую в себя электрохимическую ячейку, источник питания, выпрямитель и реостат. Для исследования применяли раствор бромисто-бромного железа, содержащий:

Br^- , г/л (%)	620,2 (36,2);
Cl^- , %	46,0;
Cl^-/Br^- , %	7,4;
Fe^{2+} , г/л	135,8;
Fe^{3+} , г/л	68,4.

Для проведения исследований использовали два типа электрохимических ячеек:

– без разделения катодного и анодного пространств;

– с разделением катодного и анодного пространств с помощью асбополимерной диафрагмы.

При исследовании в цилиндрической электролитической ячейке без разделения катодного и анодного пространств в качестве анода применяли графит и ОРТА (окиснорутениевого титановый анод), а в качестве катода использовали пластины из графита и титана. Электролиз проводили при плотности тока от 300 до 900 А/м² в течение 3 часов. За первые 10 минут электролиза электролит разогревался до 30-32 °С. Потом, в течение часа, нагревался медленно до 50-52 °С, и далее температура не менялась. На катоде во время электролиза визуально наблюдалось выделение водорода (реакция (11)), а также восстановление металлического железа в виде твердой пористой массы (реакции (8) и (10)). Определение массовых концентраций бромид-ионов, железа (II) и железа (III) не выполняли.

Дальнейшее исследование проводили в электролитической ячейке с разделением катодного и анодного пространства с помощью асбополимерной диафрагмы. В качестве анода применяли сетку ОРТА, в качестве катода применяли никелевую сетку покрытую окси-

дом никеля Ni/NiO. Электролиз проводили при катодной плотности тока от 400 до 2500 А/м² и анодной плотности тока от 400 до 1800 А/м² в течение 1, 3 и 5 часов. После электролиза получали 3 раствора: слив из анодного пространства за счет протока раствора; электролит из анодного пространства (анолит); электролит из катодного пространства (католит). После каждого опыта определяли массовые концентрации бромид-ионов, железа (II) и железа (III), а также плотность полученных растворов и pH. В таблице 1 представлены условия проведения электролиза в электролитической ячейке с разделением катодного и анодного пространств с помощью асбополимерной диафрагмы.

На рисунке 1 представлена сводная диаграмма изменения концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III) при плотности тока 400 А/м² в течение 3 часов электролиза (опыт 1). За 3 часа раствор бромистобромного железа нагрелся как в анодном, так и в катодном пространстве до 41-42 °С. Напряжение на ячейке составило 6 В. В катодном пространстве наблюдалось интенсивное выделение водорода и образование на поверхности шапки «водородной пены».

Таблица 1 – Условия проведения электролиза в электролитической ячейке с разделением катодного и анодного пространств с помощью асбополимерной диафрагмы

Опыт	Время, час	Катодная плотность тока, А/м ²	Анодная плотность тока, А/м ²
1	3	400	400
2	1	2470	1850
3	5	1235	925

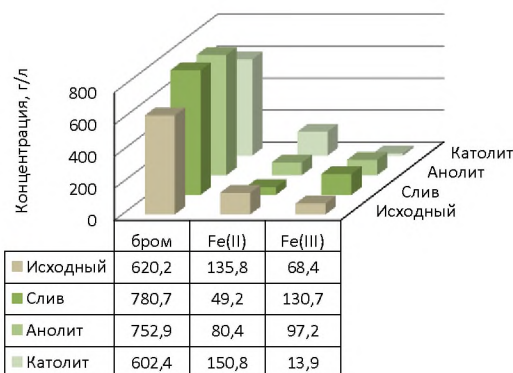


Рисунок 1 – Сводная диаграмма изменения концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III) в опыте 1.

Из рисунка 1 видно, что при данных условиях электролиза раствора бромистобромного железа, по сравнению с исходным раствором, концентрация ионов брома увеличивается на 132,7 г/л (в анолите) и на 160,5 г/л (в сливе). В то же время, в католите наблюдается снижение концентрации ионов брома на 17,8 г/л. Следовательно, при данной плотности тока часть брома из катодного пространства переходит в анодное пространство, а в анодном пространстве происходит окисление бром-ионов по реакциям (1)-(6). Одновременно в анолите и сливе наблюдается снижение концентрации ионов железа (II) и увеличение концентрации ионов железа (III). В катодном пространстве, наоборот, концентрация ионов железа (II) возрастает, а железа (III) снижается. Вероятно, при данной плотности тока на катоде преимущественно протекает реакция (11) выделения водорода, т.к. во время электролиза наблюдается образование на поверхности электролита «водородной шапки». Так как на катоде не наблюдается осаждение металлического железа, то, скорее всего, потенциал катодной реакции смещается в положительную область и преимущественно протекают реакции (12)-(16).

Опыт 2 проводили при повышенных катодной и анодной плотностях тока (см. табл.1). Через 1 час раствор в анодном пространстве нагрелся до 83 °С и ощущался сильный запах брома. В катодном пространстве температура раствора составила 78 °С. На катоде наблюдалось незначительное выделение водорода. В каждом растворе определяли массовые концентрации бромид-ионов, железа (II) и железа (III). На рисунке 2 представлена сводная диаграмма изменения концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III) в опыте 2.

По результатам опыта 2 установлено, что при повышении анодной плотности тока с 400 до 1850 А/м² концентрация ионов брома, по сравнению с исходным раствором, увеличивается на 227,9 г/л (в анолите) и на 204,1 г/л (в сливе), что почти в 2 раза выше, чем в опыте 1. Однако, в процессе электролиза электролит очень сильно разогревается, что способствует образованию брома в виде газа. Также при электролизе наблюдается повышение напряжения до 10 В, что, вероятно, связано со снижением электропроводности электролита за счет увеличения концентрации брома в растворе. Повышение катодной плотности тока с 400 до 2470 А/м² спо-

способствует повышению концентрации железа (II) в католите и понижению его содержания в анолите и сливе. Концентрация железа (III) также снижается в католите и увеличивается в анодном пространстве.

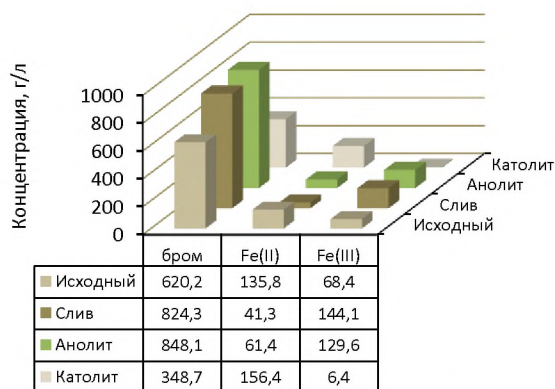


Рисунок 2 – Сводная диаграмма изменения концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III) для опыта 2.

С целью уменьшения разогрева электролита, снижения газообразования брома и понижения напряжения на ячейке и, соответственно, уменьшения расхода электроэнергии, снизили катодную и анодную плотность тока в 2 раза и провели опыт 3.

Электролиз проводили 5 часов. За время электролиза температура в анодном пространстве увеличилась до 79 °С, в катодном до 59 °С. Через 2 часа после начала электролиза раствор в катодном пространстве начал расслаиваться с образованием более темного раствора внизу и более светлого раствора сверху. Через 5 часов в катодном пространстве образовался раствор светло-коричневого цвета. Расслоение раствора в катодном пространстве, вероятно, связано с образованием либо $FeO \cdot Fe_2O_3$ (Fe_3O_4), либо $Fe(OH)_3$. В этом случае потенциал катода смещается в более положительную сторону и на катоде, вероятно, протекают реакции (13)-(15). В каждом растворе через 1, 3 и 5 часов определяли массовые концентрации бромид-ионов, железа (II) и железа (III). На рисунке 3 пред-

ставлена сводная диаграмма изменения концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III) для опыта 3 через 5 часов электролиза.

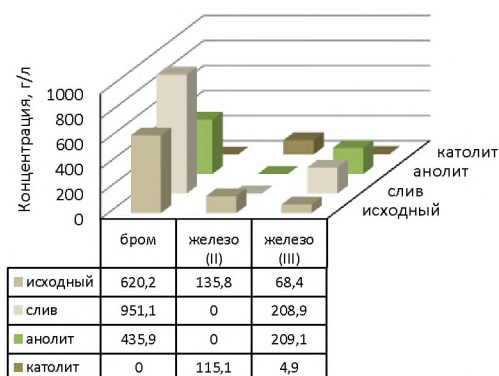


Рисунок 16 – Сводная диаграмма изменения концентрации ионов брома, железа(II) и железа(III) для опыта 3.

По результатам опыта 3 видно, что при плотности тока в 2 раза ниже, чем в опыте 2, но за более длительное время электролиза в католите отсутствуют бром-ионы и преимущественно находятся ионы железа (II). Вероятно, это соединения железа (II), образованные по реакциям (15) и (16). В анодном пространстве нет ионов железа (II), но значительно увеличилось количество бром-ионов и железа (III).

Проведенные предварительные исследования электрохимического получения брома с использованием электролита, содержащего бромисто-бромное железо, показали целесообразность использования электролизера с разделением катодного и анодного пространств с помощью диафрагмы. Характер изменения концентраций ионов брома в католите и анолите свидетельствует об их миграции в анодное пространство, где они окисляются с образованием элементарного брома. Дальнейшие исследования необходимо направить на оптимизацию процесса электролиза и на изучение возможности выделения брома из анолита в чистом виде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч.1. – Л.: Химия, 1974. – 792 с.
2. Кузьмин В.И. Экстракционно-электрохимический процесс извлечения бро-

- ма из природных рассолов. Дисс. на соиск. учен. степени. канд. хим. наук. – Красноярск. – 130 с.
3. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

4. Пат. РФ 681675. Способ получения брома / Гусев М.Г., Ионкин А.И., Савочкин В.Р. – заявл. 03.11.1975; опубл. 28.02.1985.

5. Пат. РФ 2198839. Способ получения брома / Григорьева Л.А., Додин и др. – Заявл. 15.06.2001; опубл. 20.02.2003.

6. Пат. РФ №2190700. Способ извлечения иода и брома из природных вод / Головня В.А., Голубева Т.Е. и др. - заявл. 09.01.2001; опубл. 10.10.2002.

7. Pat.W09425643. Recovery of bromine and preparation of hydrobromous acid from

bromine solution / Howarth J.N.; Dadgar A.; Sargent R. – Publ. date 10.11.1994.

8. Пат. РФ 2316616. Способ электрохимического окисления бромида до брома / Рамачандрайа Гадде, Гош Пушпито Кумар и др. – Заявл. 31.03.2003; опубл. 10.02.2008.

9. Пат. РФ 2360039. Способ извлечения брома из природных хлоридных вод с получением бромидного концентрата / Кузьмина В.Н., Кузьмин Д.В. – Заявл. 23.07.2007; опубл. 27.01.2009.

УДК 547.538.141

Ульянов Борис Александрович,

д.т.н., профессор кафедры «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
тел. 8(3955)51-29-03, e-mail: xtt-agta@yandex.ru

Раскулова Татьяна Валентиновна,

д.х.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
тел. 8(3955)51-29-03, e-mail: raskulova@list.ru

Семёнов Иван Александрович,

к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
тел. 8(3955)51-29-03, e-mail: semenov_ia82@mail.ru

Фереферов Михаил Юрьевич,

к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
тел. 8(3955)51-29-03, e-mail: chht@angtu.ru

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНИЦИАТОРА НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Ulyanov B.A., Raskulova T.V., Semenov I.A., Fereferov M.Y.

EFFECT CONCENTRATION OF INITIATOR ON STYRENE POLYMERIZATION PROCESS

Аннотация. В статье рассмотрено влияние концентрации инициатора и температуры на процесс радикальной полимеризации стирола. Предложена система уравнений для расчета оптимальной концентрации инициатора и уравнение для расчета степени полимеризации. Результаты работы могут быть применены при производстве полистирола.

Ключевые слова: стирол, инициатор, радикальная полимеризация.

Abstract. The article considers the effect concentration of initiator and temperature on the process of free-radical polymerization of styrene. A system of equations for calculating the optimal concentration of the initiator and equation for calculating the degree of polymerization were proposed. The results of this work can be applied in the production of polystyrene.

Keywords: styrene, initiator, free-radical polymerization.

Молекулярный вес полимера M_{Π} является одним из основных показателей, определяющих его свойства. Он связан с длиной полимерных цепей или среднечисловой степенью полимеризации P . Между этими величинами существует простая взаимосвязь:

$$M_{\Pi} = P \cdot M_M, \quad (1)$$

где M_M – молекулярный вес мономера.

Для полистирола средняя степень полимеризации может быть оценена [1] с помощью уравнения: