М.А.Гусейнов, З.М.Алиев, А.М.Гаджиева
Дагестанский университет, г. Махачкала

УДК 541.13.057

УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ

Работа посвящена разработке электрохимических технологий утилизации отходов, содержащих хлорид кальция. Разработаны технологии получения сахарата кальция и дитионита кальция из хлорида кальция в диафрагменном электролизере. Большую ценность представляют и основные продукты электролиза: водород и хлор. Изучены кинетические закономерности протекания электродных реакций снятием вольт-амперных кривых. Установлены оптимальные параметры протекания процессов.

This paper reports the development of the electrochemical technology recycling of waste calcium chloride. The calcium sugar lime and calcium ditionate are obtained from calcium chloride in the electrolizer with diaphragm. The hydrogen and chloride are main products, but they have large value too. The kinetic of progression electrode reaction has been studied using potentiodynamic and potentiostatic techniques. The optimal conditions of this process has been investigated.

В качестве отходов многих технологических процессов (получение соды, гидролиз органических соединений и др.) образуются растворы, содержащие хлорид кальция в тех или иных концентрациях. Например, сточные воды содового производства (pH = 11) содержат в среднем 40-60 г/л ионов кальция, 20-24 г/л ионов натрия и 0,8-0,96 г/л сульфат-ионов.

Химический способ переработки хлорида кальция при температуре около 1000 °С связан с большими затратами электроэнергии. Прямое электрохимическое разложение растворов, содержащих ионы кальция, осложняется появлением на катоде плотной пленки гидроксида кальция, образующейся при электролизе, и экранированием поверхности электрода. Сила тока при этом практически снижается до нуля. Механическое снятие осадка с поверхности электрода, повышение плотности тока до больших величин требуют дополнительных затрат энергии и часто не приводят к положительным результатам.

Учитывая огромный объем отходов, содержащих хлорид кальция, следует признать, что переработка их с целью получения ценных конечных продуктов является актуальной производственной и экологической проблемой. Особо перспективными являются электрохимические методы, позволяющие без применения реактивов проводить синтез, используя электроокисление и электровосстановление.

На кафедре экологической химии и технологии Дагестанского университета в течение ряда лет проводятся исследования по разработке электрохимических технологий утилизации хлорида кальция. Запатентованы способы получения сахарата кальция, дитионита кальция, диоксида углерода с использованием в качестве электролита растворов хлорида кальция.

Сахарат кальция был синтезирован в диафрагменном электролизере при катодной плотности тока 0,1 А/см^2. В катодную камеру вводили 90 мл 15-процентного раствора сахарозы, в анодную 90 мл 20-процентного раствора хлорида кальция. В качестве анодного материала применялся графит, ОРТА, платина; в качестве катодного – сталь, графит, титан.

Образующийся при электролизе в катодном пространстве гидроксид кальция взаимодействует с сахарозой с образованием сахарата кальция. На катоде выделяется водород, на аноде – газообразный хлор. По известным методикам проведен аналитический контроль образующихся при электролизе продуктов. Выходы по току H_2 и Cl_2 составляют 97-98 %. Синтезированное вещество – сахарат кальция не токсично, может быть использовано в пищевой, мясомолочной и других отраслях промышленности, связанных с хранением и переработкой пищевых продуктов, а также является ингибитором коррозии углеродистой стали в агрессивной среде (NaCl, $CaCl_2$, NaCl + $CaCl_2$).

Так как с повышением температуры растворимость гидроксида кальция уменьшается, нагреванием раствора сахарата кальция можно получить сахарозу и гидроксид кальция. Отделенную от осадка гидроксида кальция сахарозу можно использовать, а $Ca(OH)_2$ является ценным химическим продуктом, для получения которого обычно прокаливают карбонат кальция при 950-1000 °С, что связано с большими энергозатратами.

Для исследования кинетических закономерностей протекания электродных реакций были сняты вольт-амперные кривые с использованием потенциостатов П-5827М и ПИ-50-1 в комплексе с регистрирующими приборами типа ПДП-4-002. Поляризационные кривые снимались на платиновом, графитовом и ОРТА электродах.

Прямолинейные участки вольт-амперных кривых выделения водорода при электролизе раствора хлорида кальция, содержащего сахарозу, на платиновом электроде (рис.1), соответствующие образованию водорода в растворе $CaCl_2$ и смеси $CaCl_2$ с сахарозой, с увеличением потенциала резко расходятся, что объясняется экранированием поверхности катода соединениями кальция. Во всем интервале потенциалов ток восстановления ионов водорода в растворе $CaCl_2$ с сахарозой больше, чем в чистом $CaCl_2$.

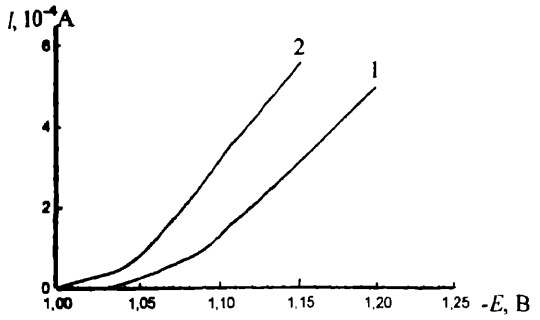


Рис.1. Катодные вольт-амперные кривые на платине (Т = 293 К, скорость развертки потенциала v = 40 мВ/с) 1– 2 *М* $CaCl_2$; 2 – 2 *М* $CaCl_2$ + 0,44 *М* сахарозы

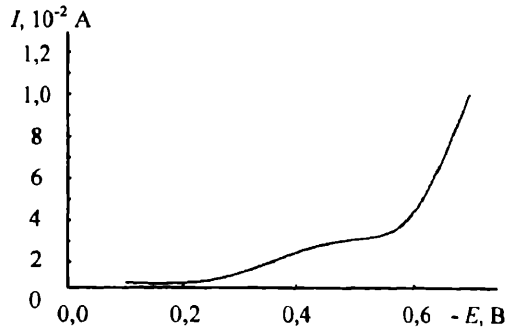


Рис.2 Катодная вольт-амперная кривая на платиновом электроде в 0,5 *М* растворе нитрата кальция (v = 10 мВ/с)

Учитывая, что водород выделяется в щелочном и нейтральном растворах с высоким перенапряжением, нами были проведены исследования электрохимического процесса в мембранном электролизере, в катодную камеру которого заливался раствор азотной кислоты. В этом случае азотная кислота на катоде восстанавливается до азотистой и при электролизе $CaCl_2$ в катодной камере образуется раствор $Ca(NO_3)_2 + Ca(NO_2)_2$. В связи с тем, что катодная реакция восстановления нитрата кальция не изучена, были сняты вольт-амперные кривые восстановления 0,5 *М* раствора $Ca(NO_2)_2$ (рис.2). На вольт-амперной кривой Pt-электрода в 0,5 *М* растворе $Ca(NO_3)_2$ наблюдаются два прямолинейных участка, соответствующие катодному восстановлению нитрата кальция и образованию газообразного водорода. Потенциалы выделения водорода во всем интервале исследованных плотностей тока имеют более положительные значения, чем в растворе $CaCl_2$ с сахарозой.

Исследован также процесс электрохимического получения дитионита кальция из хлорида кальция. Как известно, дитионит кальция является сильным восстановителем и применяется при синтезе кубовых красителей, вытравном печатании, в процессах отбеливания и для поглощения кислорода при газовом анализе. Работа проведена в двухкамерном электролизере из стекла. Объем каждой камеры 100 мл. В качестве диафрагмы использована катионитовая мембрана марки МК-40, анодный материал – графит, катодный – титан.

В катодное пространство заливали 100 мл дистиллированной воды, в анодное 20-процентный раствор $CaCl_2$. После этого в течение 3-5 мин в катодное пространство из баллона подавали очищенный в промежуточном сосуде сернистый ангидрид для насыщения католита. Эксперимент проводили в лабораторных условиях при плотности тока от 500 до 1200 А/м^2 и напряжении 15 В. В катодном пространстве протекают следующие реакции:

$$Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ca(OH)_2;$$

$$Ca(OH)_2 + 2SO_4^{2-} \rightarrow Ca(HSO_3)_2.$$

Гидросульфит кальция при катодной плотности тока 600-1000 А/м^2 восстанавливается до дитионита кальция CaS_2O_4:

$$2HSO_3^- + 2e \rightarrow S_2O_4^{2-} + 2OH^-;$$

$$Ca^{2+} + S_2O_4^{2-} \rightarrow CaS_2O_4$$

На аноде образуется хлор.

Определены зависимости выхода по току продукта реакции от плотности тока и продолжительности процесса. Оптимальные выходы по току дитионита кальция составляют 92-94 %.