

УДК 537.528+544.653.1

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА СОВМЕЩЕНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА И ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА

© 2022 г. С. В. Ким^{a, b, *}, М. И. Байкенов^a, А. А. Айнабаев^a, К. С. Ибишев^b,
М. Г. Мейрамов^c, В. П. Григорьева^d, Ф. Ма^e

^aКарагандинский университет им. Е.А. Букетова, Караганда, 100028 Республика Казахстан

^bХимико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, 100009 Республика Казахстан

^cИнститут органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда, 100009 Республика Казахстан

^dАО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, 050010 Казахстан

^eСиньцзянский университет, Урумчи, 830000 СУАР, Китайская Народная Республика

*E-mail: vanquishV8@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Определены оптимальные условия получения ультрадисперсного порошка железа при совмещении процессов электролиза и высоковольтного разряда. Установлено, что максимальный выход по току $q = 97.88\%$ достигается при плотности тока $D = 10000 \text{ А/м}^2$; концентрации сульфата железа $C(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ г/л}$; продолжительности процесса $\tau = 60 \text{ мин}$; концентрации сульфата аммония $C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 40 \text{ г/л}$ и величины высоковольтного напряжения $U = 8000 \text{ В}$. Методами электронной микроскопии установлено, что полученный порошок железа содержит наноразмерные частицы, величина удельной поверхности которых, определенная с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ, составила $31.5 \pm 0.3 \text{ м}^2/\text{г}$. Анализ Мёссбауэровской спектроскопии показал наличие магнитоупорядоченных фаз: $\alpha\text{-Fe}$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; фазы, близкой к гидроксиду $\alpha\text{-FeOOH}$ (гетит) и возможное наличие смеси $\beta\text{-FeOOH}$ (акоганит) и $\gamma\text{-FeOOH}$ (лепидокрокит). Установлено, что конверсия фенантрена при гидрогенизации в течение 60 мин в присутствии полученного порошка железа выше, чем в присутствии промышленного железо-хромового катализатора СТК-1 и достигает 32.99%.

Ключевые слова: электролиз, высоковольтный разряд, ультрадисперсный порошок железа, гидрогенизация, фенантрен, конверсия

DOI: 10.31857/S0023119322030068

ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический потенциал процесса протекания высоковольтного разряда в жидкости привлекает внимание исследователей уже много лет и перспективы его применения для получения наноразмерных материалов основаны на простоте, низких энергозатратах и возможности получения наноразмерных порошков не только индивидуальных веществ, но и различных соединений [1]. Возможность регулирования основных характеристик (размера и химического состава) получаемых продуктов достигается изменением параметров разряда (коронный, искровой, тлеющий и т.д.), полярности тока (прямой и обратной полярности), параметров тока (прямой и переменный), материалов электродов и состава электролита [1–3].

Обработка заготовок электрическими разрядами может вызвать протекание процессов закал-

ки и легирования в поверхностных слоях заготовки, что приводит к упрочнению поверхности и увеличение ее коррозионной стойкости [4]. Также воздействие электрического разряда на жидкость через воздушный слой может инициировать свободнорадикальные реакции с участием радикалов $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{O}\cdot$, что может приводить к образованию перекиси водорода [5–7]. Накопление перекиси водорода в растворе может быть использовано для обеззараживания воды, при этом выход перекиси водорода зависит от материалов электродов и подаваемого на них напряжения, а также от проводимости воды и формы разряда [8].

Совмещение гидравлического эффекта Юткина с процессом электролиза представляет научно-практический интерес, поскольку импульсный электрический разряд в жидкости сопровождается рядом явлений, таких как образование плазмы, ультразвук, ионизирующее и электромагнитное

Таблица 1. Факторы и их уровни

Факторы	Уровни факторов				
	5000	7500	10000	12500	15000
Плотность тока D_K , А/м ²	5000	7500	10000	12500	15000
Концентрация $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	40	50	60	70	80
Продолжительность процесса τ , мин	20	30	40	50	60
Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, г/л	25	30	35	40	45
Величина высоковольтного напряжения, U , В	8000	10000	12000	14000	16000

излучения, ударно-волновое воздействие и т.д. [9, 10]. Комплексное воздействие импульсного электрического разряда в жидкости может способствовать интенсификации электрохимических процессов, поскольку возникающие ультразвуковые колебания, могут вызвать депассивацию анода [11].

В настоящей работе приводятся результаты исследований по изучению влияния высоковольтного разряда на процесс электрохимического получения ультрадисперсного порошка железа. Также установлены каталитические свойства полученного порошка железа при гидрогенизации фенантрена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для электрохимического синтеза ультрадисперсного порошка железа использовали водный электролит, содержащий сульфат железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В качестве катода был выбран титановый электрод, а в качестве растворимого анода было использовано железо марки АРМКО (содержание железа 99.8–99.9%).

Реактор для синтеза был сконструирован, таким образом, чтобы при электрохимическом растворении железного анода прикатодная область подвергалась электроимпульсному воздействию искрового разряда высокого напряжения. Для осуществления данной схемы, в верхней части реактора были установлены катод из титана для синтеза порошка железа и два вольфрамовых анода. Вольфрамовые аноды в виде острия были направлены перпендикулярно к плоскости катода по одному с каждой стороны и предназначены для высоковольтного воздействия электрического разряда. Зазор между катодом и вольфрамовыми анодами был выставлен на уровне 3 мм. Для обеспечения протекания электроискрового разряда во время процесса электролиза катод был подключен к обоим источникам: постоянного напряжения и высоковольтного напряжения. Ранее данным методом был получен наноразмерный порошок никеля, схема установки и результаты полученных исследований представлены в работе [12].

Поскольку в данной работе для синтеза ультрадисперсных порошков железа использовались многокомпонентные электролиты, а процесс электролиза проводился при различных плотностях тока и сопровождался импульсным воздействием разрядов высокого напряжения различной величины, то для установления зависимостей выхода по току от различных факторов был использован вероятностно-детерминированный метод [13]. Данный метод позволяет определять факторы, оказывающие на влияние различные физико-химические процессы, в его основе лежит уравнение М.М. Протодеяконова для описания статистических многофакторных зависимостей:

$$Y = Y_{\text{ср}}^{1-n} \prod_{i=1}^n Y_i,$$

где y_i – частная функция, i – номер частной функции, n – количество частных функций.

В качестве факторов были взяты: плотность тока (D , А/м²); концентрация сульфата железа (C ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), г/л); продолжительность процесса (τ , мин); концентрация сульфата аммония (C ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), г/л) и величина высоковольтного напряжения (U , кВ).

Факторы и их уровни (диапазон изменения значений), представлены в табл. 1.

Диапазоны уровней каждого фактора были установлены экспериментально. Концентрацию сульфата железа варьировали в интервале от 40–80 г/л, что является достаточным для поддержания концентрации ионов железа в электролите. Время синтеза в интервале 20–60 мин достаточно для образования необходимого количества порошка железа, концентрация сульфата аммония в диапазоне 25–45 г/л обеспечивает стабильность значений рН электролита. Минимальное значение высоковольтного разряда 8 кВ обусловлено тем, что меньше этой величины не происходит импульсного электроискрового пробоя, поскольку электролит содержит повышающую электропроводность, добавку сульфата аммония. Максимальное значение высоковольтного разряда обусловлено физиче-

скими возможностями источника. Морфология поверхности полученного порошка железа установлена с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 TESCAN.

Рентгенофазовый анализ проведен с помощью дифрактометра ДРОН 4–07 с применением рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0.179085$ нм (CoK α -излучение), режим съемки: скорость развертки 4 град/мин, рабочие параметры трубки: 30 кВ, 20 мА.

Идентификация полученных веществ проведена с помощью рентгенометрической картотеки ASTM.

Мёссбауэровская спектроскопия проведена с применением источника возбужденных ядер ^{57}Co в матрице хрома, активностью 100 мКи. Спектры обрабатывались на ПК методом наименьших квадратов. Величины изомерных сдвигов (IS) приведены относительно α -Fe. Температура снятия спектров – 293 К. Режим съемки “на просвет”.

Величина удельной поверхности полученного порошка железа определена на установке Sorbi MS с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ, изотермы адсорбции азота получены при 77 К.

Для оценки влияния каталитических свойств различных наноматериалов на механизм гидрогенизации тяжелого сырья в качестве модельных объектов широко применяют антрацен и фенантрен, которые входят в состав сырой нефти, креозота и каменноугольной смолы [14].

Для установления каталитической активности синтезированный ультрадисперсный порошок железа использован в качестве катализатора при гидрогенизации фенантрена в автоклаве при давлении 5 МПа, температуре 400°C и времени проведения процесса 60 мин.

Химический состав исходного фенантрена, а также продуктов гидрогенизации, установлен с помощью газового хроматографа Agilent 7890 А с масс-селективным детектором Agilent 5975 С. Анализ проводили при следующих условиях: тип колонки – Rxi-5ms; длина колонки – 30 м; диаметр колонки – 0.25 мм; толщина адсорбента колонки – 0.25 $\mu\text{м}$; температура испарителя – 250°C; температура колонки – 60–300°C; скорость нагрева колонки – 8°C/мин; температура источника ионов – 230°C; температура квадрупольного конденсатора – 150°C; газ-носитель – гелий; давление газа в колонке – 2 psi; объем пробы – 0.2 мкл; режим ввода – с разделением потока (split); режим регистрации масс-спектров – сканирование (scan); библиотека – NIST 08; метод расчета состава фракций – относительно площади пиков (полуколичественный метод). Обработка результатов производилась автоматически при помощи программы GS-MSD Data Analysis.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения выходов по току (q_3 , %) порошка железа, полученные при различных значениях плотности тока (D , А/м 2); концентрации сульфата железа (C ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), г/л); продолжительности процесса (τ , мин); концентрации сульфата аммония (C ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), г/л) и величины высоковольтного напряжения (U , кВ) приведены в табл. 2.

После группировки опытных данных по уровням факторов, получим частные зависимости выхода по току от каждого фактора:

$$\ln q_1 = 3.12 + 0.128 \ln D,$$

$$\ln q_2 = 5.214 - 0.2267 \ln C_{(\text{FeSO}_4)},$$

$$\ln q_3 = 4.109 + 0.0046\tau,$$

$$\ln q_4 = 3.726 + 0.0162C_{((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)},$$

$$\ln q_5 = 6.9025 - 0.2788 \ln U.$$

Обобщенное уравнение, согласно выбранной методике [13], будет иметь следующий вид:

$$\ln q = 5.9 + 0.12 \ln D - 0.227 \ln C_{(\text{FeSO}_4)} + 0.0046\tau + 0.016C_{((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} - 0.279 \ln U.$$

Существенный функциональный характер полученной математической модели подтверждается значением коэффициента корреляции $R = 0.8$.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что наибольший выход по току $q = 97.88\%$ достигается при плотности тока $D = 10000$ А/м 2 ; концентрации сульфата железа C ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) = 50 г/л; продолжительности процесса $\tau = 60$ мин; концентрации сульфата аммония C ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) = 40 г/л величины высоковольтного напряжения $U = 8000$ В.

На снимке сканирующей электронной микроскопии, представленном на рис. 1, видно, что полученный порошок железа представляет собой агрегаты, состоящие из частиц нанометрового уровня.

Из дифрактограммы на рис. 2 видно, что полученный порошок железа представляет смесь α -Fe (рефлексы: 2.02; 1.43; 1.17 Å) и FeO(OH) (4.98; 4.19; 3.40; 2.69; 2.58; 2.45; 2.26; 2.18; 1.92; 1.80; 1.72; 1.60; 1.56; 1.51; 1.47; 1.45; 1.36; 1.31 Å).

По результатам Мёссбауэровской спектроскопии, представленной на рис. 3, было установлено, что в полученном порошке железа содержатся магнитоупорядоченные фазы: α -Fe; γ -Fe $_2$ O $_3$; фаза, близкая к гидроксиду α -FeOOH (гетит), возможно, замещенный.

Парамагнитные фазы: возможно, смесь гидроксидов железа β -FeOOH (акоганит) и γ -FeOOH (лепидокрокит) и (или) мелкодисперсных (менее 8 нм) частиц вышеперечисленных магнитоупорядоченных фаз, которые при таком размере частиц

Таблица 2. Значения выходов по току (q_3 , %) порошка железа, полученные при различных значениях выбранных факторов

№ опыта	D , А/м ²	C (FeSO ₄), г/л	τ , мин	$C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, г/л	U , кВ	q_3 , %
1	5000	40	20	25	8000	66.72
2	5000	60	40	35	12000	57.88
3	5000	50	30	30	10000	71.01
4	5000	80	60	45	16000	81.01
5	5000	70	50	40	14000	66.11
6	10000	40	40	30	16000	79.48
7	10000	60	30	45	14000	78.85
8	10000	50	60	40	8000	97.88
9	10000	80	50	25	12000	75.33
10	10000	70	20	35	10000	66.18
11	7500	40	30	40	12000	73.84
12	7500	60	60	25	10000	76.07
13	7500	50	50	35	16000	67.51
14	7500	80	20	30	14000	43.78
15	7500	70	40	45	8000	91.98
16	15000	40	60	35	14000	97.72
17	15000	60	50	30	8000	77.43
18	15000	50	20	45	12000	92.31
19	15000	80	40	40	10000	85.7
20	15000	70	30	25	16000	54.68
21	12500	40	50	45	10000	93.38
22	12500	60	20	40	16000	75.84
23	12500	50	40	25	14000	52.01
24	12500	80	30	35	8000	78.78
25	12500	70	60	30	12000	61.65

не показывают зеемановского сверхтонкого расщепления.

Удельная поверхность полученного порошка железа, определенная с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ, составила 31.5 ± 0.3 м²/г.

Анализ, проведенный с помощью газового хроматографа, показал, что в составе исходного фенантрена содержались: флуорен – 3.67% и дибензотиофен – 2.08%.

Состав продуктов, полученных в результате каталитической гидрогенизации фенантрена в присутствии полученного порошка железа при давлении 5 МПа, температуре 400°C и времени проведения процесса 60 мин приведены в табл. 3, хроматограмма представлена на рис. 4.

На рис. 4 нумерация пиков приведена в соответствии с порядковым номером соединения в Табл. 3.

Для сравнения каталитической активности полученного ультрадисперсного порошка железа с известным промышленным катализатором была проведена гидрогенизация фенантрена в присутствии промышленного железно-хромового катализатора СТК-1 (Fe₂O₃ – 83.0%, Cr₂O₃ – 7.5%, CuO – 2.0%) при тех же условиях.

Состав продуктов, полученных в результате гидрогенизации фенантрена в присутствии промышленного железно-хромового катализатора СТК-1 представлен в табл. 3, хроматограмма приведена на рис. 5. На рис. 5 нумерация пиков приведена в соответствии с порядковым номером соединения в табл. 3.

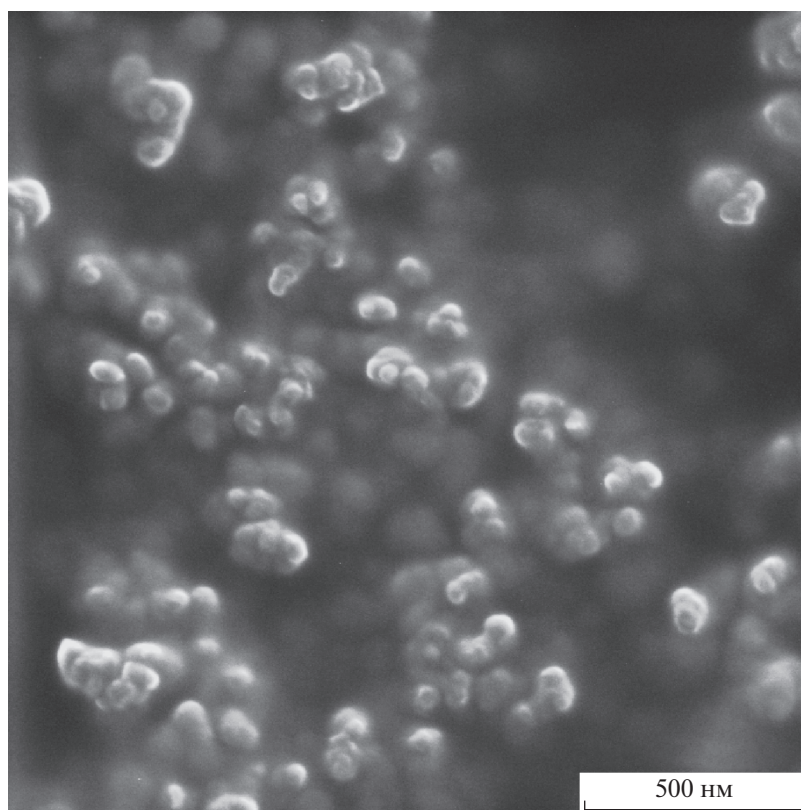


Рис. 1. Снимок сканирующей электронной микроскопии полученного порошка железа.

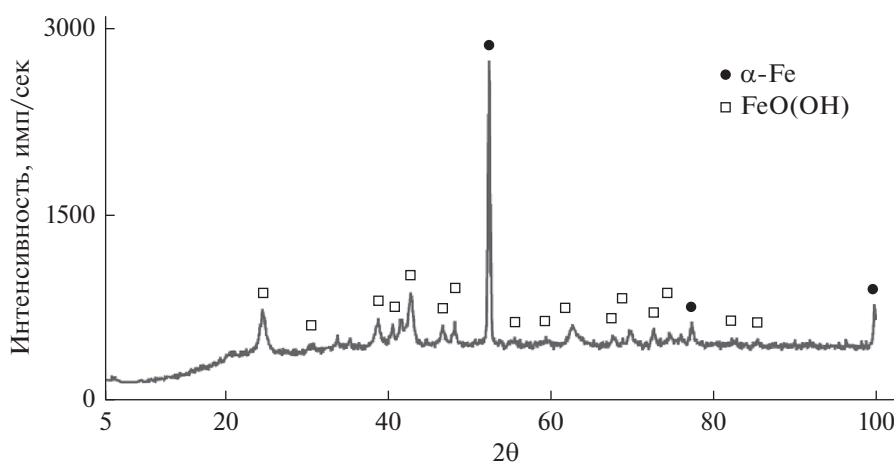


Рис. 2. Дифрактограмма порошка железа.

Из результатов, представленных в табл. 3 видно, что каталитические свойства полученного ультрадисперсного порошка железа выше промышленного железо-хромового катализатора. Конверсия фенантрена при каталитической гидрогенизации в течение 60 мин в присутствии полученного порошка железа составила 32.99%, при этом на долю гидропроизводных приходится 30.46%. Для промышленного железо-хромового катализатора

СТК-1 конверсия фенантрена при тех же условиях составила 22.39%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что совмещение высоковольтного разряда и электролиза на постоянном токе является эффективным методом получения ультрадисперсных

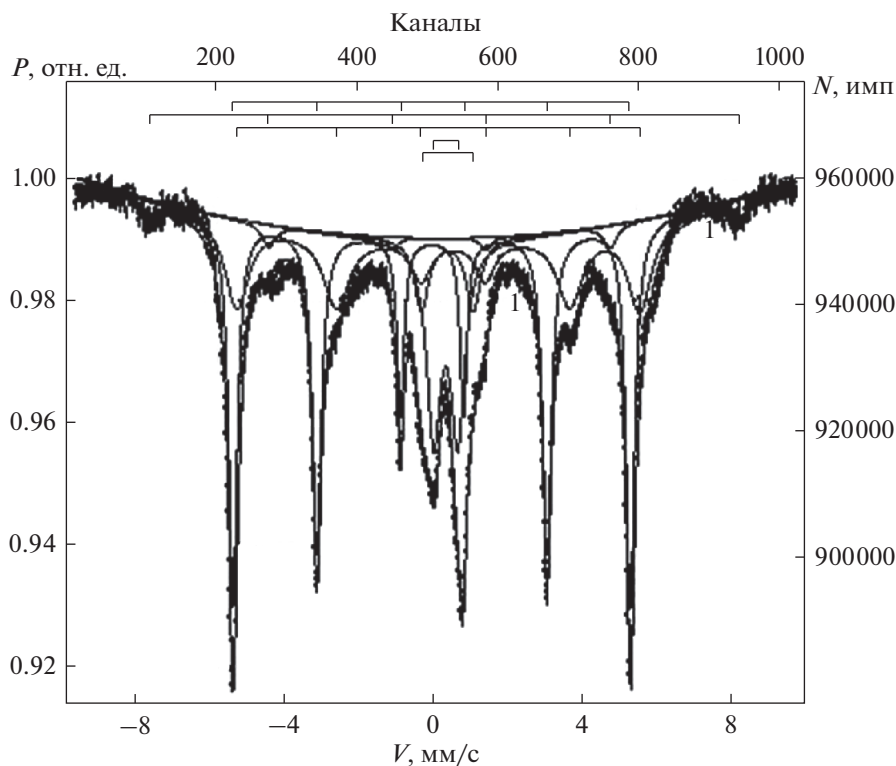


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр порошка железа.

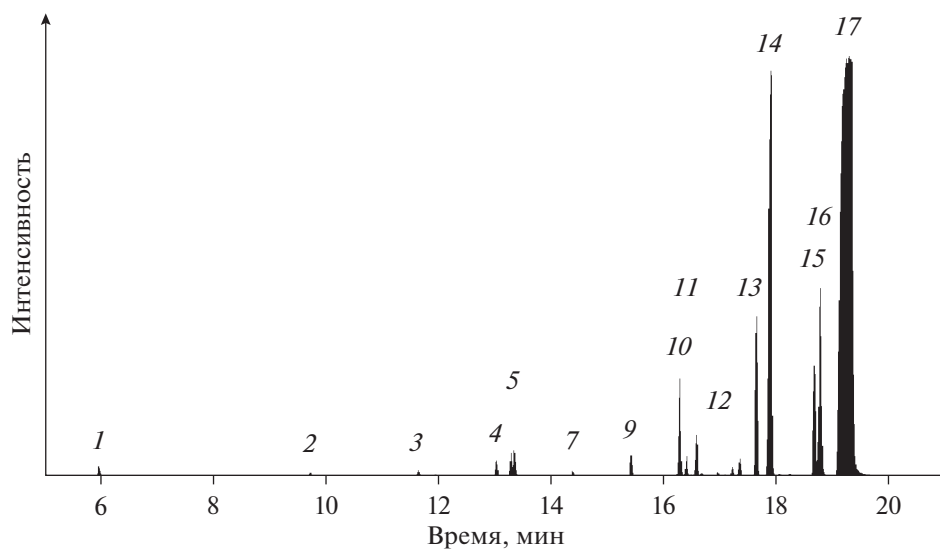


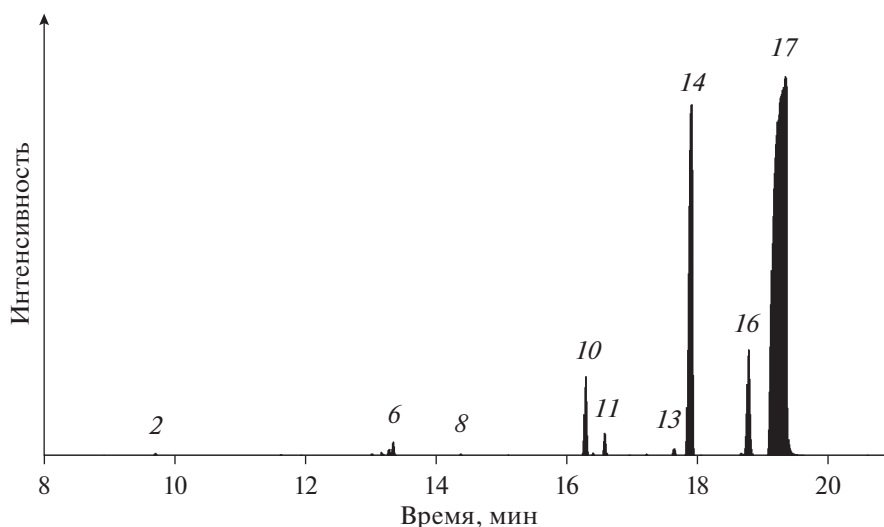
Рис. 4. Хроматограмма продуктов гидрогенизации фенантрена в присутствии полученного порошка железа.

порошков железа, обладающих высокой каталитической активностью. Эффективность метода подтверждается не только высокими значениями выходов по току, но и относительной простотой конструкции установки, позволяющей во время электрохимического восстановления порошка же-

леза воздействовать на катод импульсными электрическими разрядами высокого напряжения. При этом данный процесс проводится при обычных условиях и для образования ультрадисперсного порошка железа достаточно напряжения импульсных электрических разрядов в 8 кВ. Высокая каталити-

Таблица 3. Состав продуктов гидрогенизации фенантрена в присутствии полученного порошка железа и промышленного железо-хромового катализатора СТК-1

Порядковый номер	Соединение	Порошок Fe	СТК-1
		Выход, %	
1	Фенол	0.36	–
2	Нафталин	0.13	0.09
3	1-метилнафталин	0.18	–
4	2-этинилнафталин	0.45	–
5	1-этилнафталин	1.38	–
6	2-этилнафталин	–	0.69
7	2-этилдифенил	0.16	–
8	4-этилдифенил	–	0.07
9	2-метилдифенилметан	0.56	–
10	Флуорен	3.2	2.84
11	9-метилфлуорен	1.02	0.78
12	Бензол, 1,1'-этилиденбис	0.84	–
13	9,10-дигидроантрацен	4.39	0.25
14	9,10-дигидрофенантрен	16.83	18.61
15	1,2,3,4-тетрагидроантрацен	3.27	–
16	1,2,3,4-тетрагидрофенантрен	5.97	4.81
17	Фенантрен	61.26	71.86

**Рис. 5.** Хроматограмма продуктов гидрогенизации фенантрена в присутствии промышленного железо-хромового катализатора СТК-1.

ческая активность полученного порошка железа характеризуется тем, что в составе продуктов гидрогенизации фенантрена при использовании синтезированного порошка железа в качестве катализатора содержание гидропроизводных выше примерно на 10%, чем при использовании промышленного железо-хромового катализатора СТК-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бураков В.С., Савастенко Н.А., Тарасенко Н.В., Невар Е.А. // Журн. прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75. № 1. С. 111.
2. Saito G., Akiyama T. // J. Nanomaterials. 2015. V. 2015. Article ID 123696.
3. Horikoshi S., Serpone N. // RSC Advances. 2017. Iss. 75. P. 47196.

4. *Krastev D., Yordanov B.* // Micro and Nanosystems. 2014. V. 6. Iss. 1. P. 21.
5. *Аристова Н.А., Пискарев И.М., Ивановский А.В., Селемир В.Д., Спиоров Г.М., Шлепкин С.И.* // Журн. физической химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1326.
6. *Шутов Д.А., Батова Н.А., Рыбкин В.В.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 68.
7. *Пискарев И.М.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 3. С. 223.
8. *Сон Э.Е., Суворов И.Ф., Какуров С.В., Гайсин Ал.Ф., Самитова Г.Т., Соловьева Т.Л., Юдин А.С., Рахлецова Т.В.* // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 4. С. 512.
9. *Юткин Л.А.* Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, 1986. 253 с.
10. Пробой жидкостей при импульсном напряжении / Под ред. проф., д. т. н. В.Я. Ушакова. Томск: НТЛ, 2005. 488 с.
11. *Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д.* Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 272 с.
12. *Ибишев К.С., Малышев В.П., Ким С.В., Сарсембаев Б.Ш., Егоров Н.Б.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 234.
13. *Малышев В.П.* Вероятностно-детерминированное отображение. Караганда: Гылым, 1994. 376 с.
14. *Wang K., Guan J., He D., Zhang Q.* // Advanced Materials Research 2012. V. 512–515. P. 2200.L