

*Д.А. ГОЛОВКО*, канд. хим. наук, доц., УГХТУ, Днепропетровск

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ФЕРРАТА(VI) НАТРИЯ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

В статье рассмотрены особенности электросинтеза феррата(VI) натрия в концентрированных щелочных растворах из вторичного железосодержащего сырья. Показано, что присутствие в анодном материале защитных покрытий из Zn, Sn и Cr приводит к загрязнению электролита их растворимыми соединениями. Сформулированы практические рекомендации для увеличения эффективности процесса получения растворов  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ .

**Ключевые слова:** электрохимический синтез, феррат(VI) натрия, вторичное сырье, анодное растворение, амфотерные металлы, гидроксокомплексы, выход по току.

**Введение.** Анодная ионизация железа в концентрированных растворах гидроксидов щелочных металлов является предметом детального изучения, что обусловлено разработкой и освоением электрохимического способа получения ферратов(VI) – перспективных реагентов для очистки воды [1]. Широкомасштабному производству соединений Fe(VI) препятствует высокая себестоимость кристаллических ферратов, которые получают в результате многоступенчатой переработки растворов, образующихся в результате транспассивного растворения железосодержащих материалов в щелочной среде:



Уменьшение затрат при синтезе ферратов возможно при использовании вторичного сырья (ВС), и такие попытки уже предпринимались, в частности для процессов, основанных на химическом окислении хлором соединений железа(III), полученных из стоков гальванических производств [2]. Однако технологии с применением газообразного  $\text{Cl}_2$  подвергается обоснованной критике [1] из-за низкого выхода целевого продукта и, как следствие, большого количества отходов. В Украине достаточно вторичного железосодержащего сырья, в том числе металлического лома, из которого можно с небольшими затратами изготовить аноды для производства ферратов. Кроме упоминания в научной литературе об использовании электродов из прессованной стальной стружки [3] и оцинкованной проволоки [4] с целью увеличения истинной поверхности анода, до настоящего времени детальных и иссле-

© Д.А. Головки, 2013

дований по применению ВС в технологии получения ферратов электрохимическим способом не проводилось. Очевидно, что такие исследования актуальны, поскольку разнообразные отходы, кроме железа, могут содержать и другие металлы, например широко применяемые для антикоррозионной защиты цинк, олово и др., которые параллельно с Fe могут участвовать в химических и электрохимических превращениях и оказывать определенное влияние на основные электродные процессы.

В представленной работе рассмотрены особенности процессов, протекающих при электросинтезе ферратов, которые обусловлены присутствием защитных покрытий из некоторых металлов (Zn, Sn, Ni и Cr), содержащихся во вторичном железосодержащем сырье.

**Методика эксперимента.** Потенциодинамические поляризационные кривые при 298 К получали в концентрированных растворах гидроксида натрия (х.ч.) с линейной скоростью развертки потенциала равной  $0,050 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  с помощью комплекта импульсного потенциостата ПИ-50-1.1. Потенциалы измерены и приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве рабочих электродов применяли аноды, изготовленные из цинка Ц1 ( $4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ ), олова О1 ( $6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ ), стали Ст 3 пс ( $6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ ), никеля Н1 ( $6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ ) и электроосажденного хрома ( $6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ ). Вспомогательным электродом служила пластина из полированной платины ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ ).

В качестве количественной коррозионной характеристики использовали плотность тока коррозии, которую измеряли при работе гальванических элементов, состоящих из электродов из стали и цинка или олова.

Ферратсодержащие растворы синтезировали в течение 2 ч при плотности анодного тока  $70 \text{ А/м}^2$  в 14 М NaOH с использованием электродов из малоуглеродистой стали Ст 3. Концентрацию  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  в электролите определяли по методике, подробно описанной в [5].

**Анализ результатов.** Несмотря на то, что анодное поведение Zn, Sn, Ni, Cr и Fe в щелочной среде изучено достаточно подробно, в концентрированных щелочных растворах (14 – 16 М  $\text{OH}^-$ ), в которых собственно и проводится синтез ферратов, сопоставимых данных для этих металлов нет. Поэтому на первом этапе исследований были получены поляризационные зависимости для различных электродов в идентичных условиях, и типичные потенциодинамические кривые для некоторых анодных материалов приведены на рис. 1.

Как следует из анализа данных, представленных на рис. 1 области потенциалов активного растворения в 14 М NaOH цинка, олова и железа суще-

ственно различаются и для всех рассмотренных случаев растворение Fe до  $\text{FeO}_4^{2-}$  протекает при более положительных потенциалах, чем окисление других металлов.

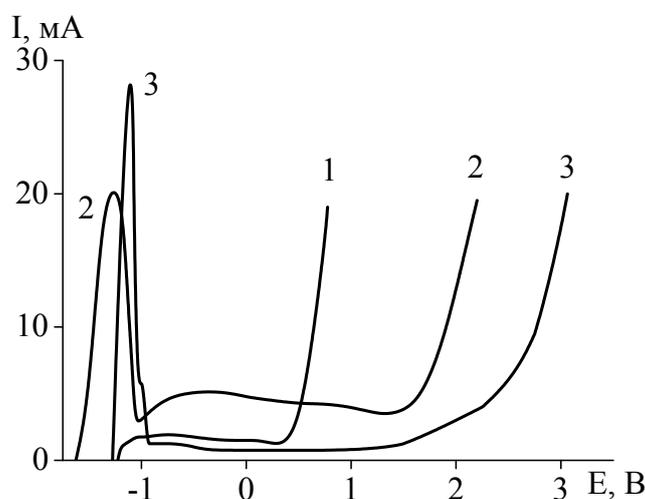


Рис. 1 – Потенциодинамические поляризационные кривые анодной ионизации в 14 М NaOH различных металлов: 1 – Fe; 2 – Zn; 3 – Sn.

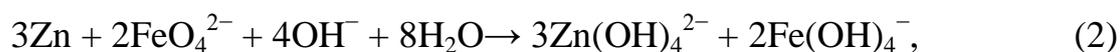
Поэтому в гальваностатических условиях, т.е. в условиях реального электролиза при рабочих значениях плотности анодного тока ( $50 - 100 \text{ А/м}^2$ ) можно прогнозировать преимущественную ионизацию именно примесных металлов и переход их соединений в раствор, а не образование соединений Fe(VI). Действительно, как было в дальнейшем установлено, ферраты не образуются в течение некоторого промежутка времени, пока идут процессы растворения менее благородных металлов и потенциал электрода не достигнет значений  $\sim 0,5 \text{ В}$  необходимых для осуществления перехода  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(VI)}$ .

Ионизация большинства металлов (за исключением никеля) в растворах  $14 - 16 \text{ М OH}^-$  при анодной поляризации сопровождается образованием соответствующих гидроксокомплексов  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ ,  $\text{Sn(OH)}_3^-$ ,  $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$  или оксоанионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

После электрохимического растворения этих металлов со стальной подложки термодинамически возможной становится протекание реакции (1), и появление в приэлектродном пространстве характерного розового шлейфа свидетельствует об образовании анионов  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Было также установлено, что в этих условиях практически не происходит растворения никеля, что можно объяснить формированием на его поверхности оксидной пленки и неспособностью Ni к образованию растворимых гидроксокомплексов таких,

как у Zn и Sn или оксоанионов, подобно  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Поэтому, если никель не имеет пор, то независимо от времени электролиза ферраты не образуются вовсе, поскольку на аноде идет только процесс электрохимического выделения кислорода.

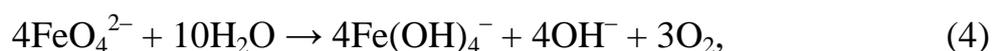
Было выявлено, что переход металлов в раствор происходит не только при электролизе, но и в отсутствии поляризующего тока, что обусловлено протеканием коррозионных процессов, скорость которых в щелочной среде особенно велика для такого активного металла, как цинк. Скорость его коррозионного растворения, сопровождающегося выделением водорода, возрастает по мере растравливания пор и обнажения стальной основы, что, очевидно, связано с работой короткозамкнутых коррозионных гальванических макроэлементов  $\text{Me} | \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} | \text{Fe}$ . Коррозионный ток цинка в 14 М NaOH примерно в 45 раз выше аналогичной величины для олова. Следует также добавить, что в присутствии ферратов ( $5 \cdot 10^{-2}$  М) скорость коррозионного растворения цинка снижается на ~20 %. Также установлено, что цинк и олово в ферратных растворах легко окисляются в соответствии со следующими уравнениями реакций:



При их исходном содержании  $> 0,01\text{M}$  электролит со временем мутнеет вследствие образования осадка  $\text{FeOOH}$ .

Гидрохсокомплексы металлов, образующиеся в результате анодной ионизации или реакций (2), (3), являются хорошо растворимыми соединениями и могут накапливаться в электролите в значительных количествах, что, естественно, будет приводить к существенному загрязнению анолита.

Несмотря на высокую концентрацию гидроксид ионов в системе, ферраты медленно разлагаются:



поэтому была исследована их устойчивость в присутствии соединений изученных металлов. Было обнаружено (рис. 2), что кинетика процесса разложения растворов феррата натрия при введении в систему соединений Zn(II) и

Sn(IV) практически не изменяется, а в присутствии анионов хромата наблюдается некоторое увеличение скорости реакции (4).

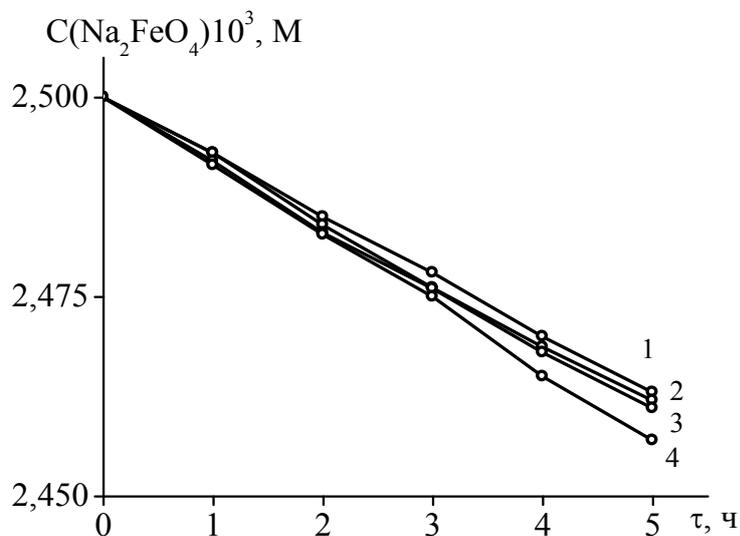
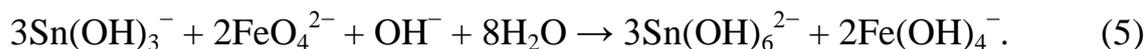


Рис. 2 – Кинетика разложения  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  в 14 М растворе  $\text{NaOH}$  без добавок (1) и в присутствии  $1 \cdot 10^{-2}$  М: 2 –  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ , 3 –  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ , 4 –  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

Напротив, при добавлении к ферратному раствору гидроксокомплексов Sn(II) зафиксировано очень быстрое (в течение нескольких секунд) существенное снижение концентрации  $\text{FeO}_4^{2-}$ , которое, как было установлено, связано с протеканием окислительно-восстановительной химической реакции:



Важно отметить, что олово при плотности тока  $50\text{-}100 \text{ A/m}^2$  переходит в раствор именно в виде  $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ , а затем химически или электрохимически окисляется до  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ .

Одной из важных задач было установление влияния соединений амфотерных металлов на эффективность процесса электросинтеза феррата натрия. Найдено, что в 14 М растворе гидроксида натрия без добавок посторонних веществ значение выхода по току  $\text{VT}_{\text{Fe(VI)}}$  составляет  $54,7 \pm 3,2 \%$ . Как следует из данных, представленных в таблице введение в систему таких соединений, как  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$  и  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$  практически не изменяет величину  $\text{VT}_{\text{Fe(VI)}}$ , так как рассчитанные значения не выходят за рамки статистической

погрешности измерений. Некоторое снижение эффективности процесса электролиза зафиксировано только для случая  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

Таблица – Влияние соединений некоторых металлов на выход по току феррата(VI) натрия

Состав электролита	14 М NaOH, $1 \cdot 10^{-2}$ М Zn(II)	14 М NaOH, $1 \cdot 10^{-2}$ М Sn(IV)	14 М NaOH, $1 \cdot 10^{-2}$ М Cr(VI)
$\text{VT}_{\text{Fe(VI)}}, \%$	53,2	51,4	47,5

На протекание побочных электрохимических реакций затрачивается определенное количество электричества, поэтому естественно, что в присутствии амфотерных металлов выход по току Fe(VI) будет ниже. Кроме того уменьшению эффективности процесса по  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  способствуют также химические реакции типа (2), (3) и (5), особенно если в системе образуется осадок FeOОН, который, как известно [1], ускоряет самопроизвольное разложение ферратов.

Установлено, что гидроксокомплексы Zn(II), Sn(II) и Sn(IV), проникая из анолита через разделительную диафрагму в катодное пространство, разряжаются на катоде с образованием металлических гальванических осадков. Обычно при синтезе ферратов в качестве катода применяют такие электродные материалы, которые имеют низкое водородное перенапряжение  $\eta(\text{H}_2)$ . Очевидно, что гальваноосадки Zn и Sn, постепенно формирующиеся на катоде в процессе электровосстановления соответствующих гидроксокомплексов, будут изменять кинетику выделения водорода (рис. 3).

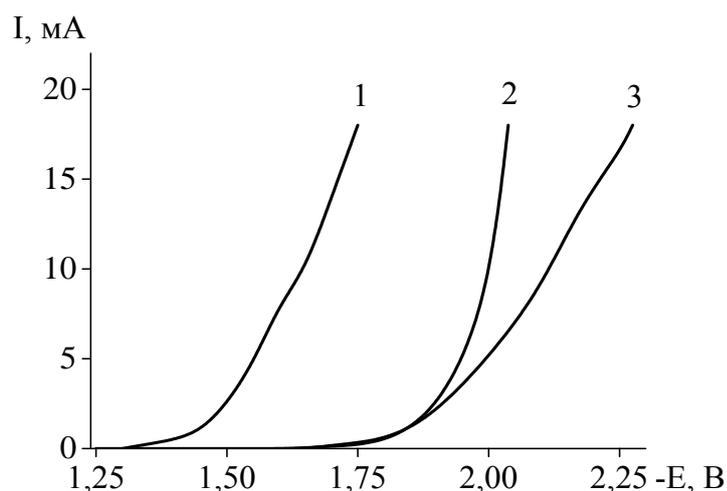


Рис. 3. Поляризационные кривые электрохимического выделения водорода в 14 М NaOH на различных электродах: 1 – Fe; 2 – Sn; 3 – Zn.

Поскольку перенапряжение выделения водорода на катоде составляет существенную часть от общего напряжения электролизера, то естественно, что значительное повышение величины  $\eta(\text{H}_2)$  (судя по рис. 2 на несколько сотен мВ), вызванное модификацией электродной поверхности цинком или оловом с экономической точки зрения является крайне нежелательным явлением. Последнее может быть устранено в случае применения катионообменных мембран, препятствующих проникновению отрицательно заряженных комплексных соединений металлов в католит.

Суммируя вышеизложенное, можно констатировать, что целесообразно удалять защитные покрытия с поверхности ВС перед его непосредственным использованием в качестве электродного материала. В подавляющем большинстве случаев такая операция должна быть обязательной.

Очевидно, что полный цикл подготовки ВС должен включать следующий ряд технологических операций:

- 1) сортировку сырья;
- 2) удаление с его поверхности неметаллических покрытий (лакокрасочные, фосфатные, полимерные и т.п. пленки);
- 3) удаление металлических покрытий (механическое, химическое или электрохимическое);
- 4) изготовление анодов (придание заготовкам необходимой формы и размеров).

Более подробно суть этих операций будет изложена в последующих публикациях.

### **Выводы.**

Установлено, что при электрохимическом получении ферратов присутствие в анодном материале покрытий из цинка, олова и хрома неизбежно приводит к загрязнению электролита их растворимыми соединениями.

Показано, что переход изученных металлов в раствор происходит, как в процессе электролиза, так и в отсутствие внешнего поляризирующего тока за счет коррозионных процессов, имеющих место при образовании короткозамкнутых гальванических элементов  $\text{Me} | \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} | \text{Fe}$ , в результате чего снижается эффективность электросинтеза ферратов.

Установлено, что образование на катоде гальваноосадков цинка и олова вследствие электровосстановления их гидросокомплексов существенно увеличивает перенапряжение выделения водорода, что ведет к нежелательному

повышению энергозатрат электрохимического процесса получения соединений Fe(VI).

Сформулированы практические рекомендации по рациональному использованию некоторых видов вторичного железосодержащего сырья для технологии получения щелочных растворов феррата натрия.

**Список литературы:** 1. *Sharma V.K* Ferrates: synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment / *Virender K. Sharma*. – Oxford: University Press, 2008. – 509 p. 2. *Cici M*. Production of some coagulant materials from galvanizing workshop waste / *M. Cici, Y. Cuci* // *Waste Management*. – 1998. – Vol. 17, № 7. – P. 407 – 410. 3. *Denvir A*. Electrochemical generation of ferrate. Part I. Dissolution of an iron wool bed anode / *A. Denvir, D. Pletcher* // *J. Appl. Electrochem*. – 1996. – Vol. 26, № 8. – P. 815 – 822. 4. *He W*. The rapid electrochemical preparation of dissolved ferrate(VI): Effects of various operating parameters / [*W. He, J. Wang, C. Yang et al.*] // *Electrochim. Acta*. – 2006. – Vol. 51, № 10. – P. 1967 – 1973. 5. *Golovko D.A*. A simple potentiometric titration method to determine concentration of ferrate(VI) in strong alkaline solutions / [*D.A. Golovko, V.K. Sharma, V.I. Suprunovich et al.*] // *Analytical Letters*. – 2011. – Vol. 44, № 7. – P. 1333 – 1340.

*Поступила в редколлегию 16.05.13*

УДК 661.872

**Особенности электрохимического получения растворов феррата(VI) натрия из вторичного сырья / Д.А. ГОЛОВКО** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 26 – 33. – Бібліогр.: 5 назв.

У статті розглянуті особливості електросинтезу натрій ферату(VI) у концентрованих лужних розчинах із вторинної залізовмісної сировини. Показано, що присутність у анодному матеріалі захисних покриттів з Zn, Sn та Cr призводить до забруднення електроліту їх розчинними сполуками. Сформульовані практичні рекомендації для збільшення ефективності процесу отримання розчинів  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ .

**Ключові слова:** електрохімічний синтез, натрій феррат(VI), вторинна сировина, анодне розчинення, амфотерні метали, гідроксокомплекси, вихід за струмом.

The paper considers peculiar properties for the sodium ferrate synthesis in strong alkaline solution from recycled ironcontaining materials. It is shown, that presence protective Zn, Sn and Cr coatings in anode material leads to contamination of electrolyte with their soluble compounds. Practical recommendations for increase process efficiency has been formulated.

**Keywords:** electrochemical synthesis, sodium ferrate(VI), recycled materials, anodic dissolution, amphoteric metals, hydroxocomplexes, yeld.