

УДК 661.87

Д.А. Головки, В.Г. Верещак, А.А. Пивоваров

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРАТА(VI) НАТРИЯ

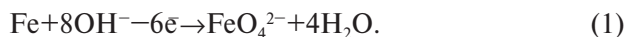
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Изучено влияние  $ZrO_2$  на устойчивость водных растворов  $Na_2FeO_4$ . Установлено, что в присутствии диоксида циркония с добавками  $Al_2O_3$  и  $Y_2O_3$  кинетические характеристики процесса разложения ферратов практически не изменяются. Исследована стабильность модифицированного диоксида циркония в агрессивных ферратсодержащих растворах. Экспериментально обоснована принципиальная возможность применения изделий на основе  $ZrO_2$  в технологиях получения соединений Fe(VI).

### Введение

В последние годы значительно возрос интерес к ферратам(VI) щелочных металлов, что обусловлено перспективами их широкомасштабного производства для нужд энергетики и экологии [1–3].

Одним из наиболее рациональных способов [2] получения соединений Fe(VI) считается транспассивное растворение железа в концентрированных щелочных растворах:



Наличие такого сильного окислителя, как феррат-ион  $FeO_4^{2-}$  в столь агрессивной среде (14–16 М NaOH) обуславливает повышенные требования к материалам, применяемым при получении ферратов.

Узким местом при производстве ферратов все еще остаются проблемы с выбором веществ, пригодных для изготовления диафрагм, служащих для

разделения электродных пространств, а также фильтров для отделения кристаллических ферратов от щелочи или балластных солей от ферратных растворов. Очевидно, что диафрагмы из пористой глины, применявшиеся до недавних пор [4], уже не удовлетворяют требованиям современного производства, поскольку приводят к загрязнению и ускоренному разложению ферратных растворов. Использование ионообменных мембран [5,6], изготовленных из полимерных органических материалов, также не лишено некоторых недостатков, поскольку активные центры катионных мембран [5] оказываются заблокированными ионами  $K^+$ , а биполярные мембраны, полученные на основе поливинилового спирта, хитозана и глутарового альдегида [6], быстро разрушаются. В работе [5] взамен органических полимеров рекомендовано применение керамических диафрагм, однако без конкретизации материала.

Не меньше проблем возникает при подборе материала для фильтрации, поскольку применение, например, стеклянных фильтров осложнено их заметной растворимостью в концентрированных щелочах, особенно при повышенных температурах. Кроме того, в работе [1] сообщается об ускорении разложения ферратов при контакте последних со стеклянной поверхностью. При разработке фильтров следует также учитывать, что использование материала с высокой удельной поверхностью может повлечь за собой возможные потери соединений Fe(VI), вызванные не только ускорением разложения анионов  $FeO_4^{2-}$ , но и их адсорбцией на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Среди перспективных веществ для решения этих проблем следует выделить диоксид циркония, который обладает химической инертностью во многих агрессивных средах, в том числе и щелочной [7]. В работах [8,9] сообщается об использовании  $ZrO_2$  покрытий на катодной массе из кристаллического  $K_2FeO_4$ , применяемой в источниках тока. Однако до настоящего времени исследований по влиянию диоксида циркония на устойчивость ферратных растворов не проводилось. Актуальность их очевидна, поскольку известно, что многие соединения металлов способны ускорять разложение ферратов. Так, по данным [1], гидроксиды и оксиды никеля(II), кобальта(III) и железа(III) оказывают существенное влияние на кинетику реакции разложения. В работе [10] изучено влияние некоторых диоксидов металлов в нанодисперсном состоянии и установлено, что для

ряда  $MnO_2-SnO_2-TiO_2$  значения константы скорости реакции распада соединений Fe(VI) соответственно равны:  $1,3 \cdot 10^{-4}$ ;  $9,3 \cdot 10^{-7}$ ;  $8,5 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ . Обнаруженные различия, по мнению авторов [10], можно объяснить наличием корреляции между каталитической активностью веществ и величиной энергии связи  $Me-O$  на поверхности оксида, которая, как известно, наибольшая именно у  $MnO_2$ . Однако, следует отметить, что помимо каталитических эффектов необходимо также учитывать и возможность протекания гетерогенной химической реакции между диоксидом марганца и  $FeO_4^{2-}$ .

Судя по литературным данным, стабильность самого диоксида циркония, модифицированного различными добавками, в ферратных растворах также не изучалась. Априори утверждать, что изделия на его основе, содержащие помимо  $ZrO_2$  и другие компоненты, будут стабильными в таких весьма агрессивных средах нельзя. Поэтому представляло интерес изучить устойчивость модифицированного  $ZrO_2$  в агрессивных ферратсодержащих растворах, а также влияние диоксида циркония на устойчивость ферратных растворов, чтобы на основании проведенных экспериментов судить о целесообразности применения изделий из диоксида циркония в технологиях получения ферратов.

#### Методика экспериментов

Ввиду высокой реакционной способности соединений Fe(VI) ферратные растворы склонны к самопроизвольному разложению даже непосредственно в процессе получения, поэтому синтез ферратов проводили в концентрированных щелочных растворах, в которых анион  $FeO_4^{2-}$  относительно устойчив. Ферраты получали путем анодного растворения электрода, изготовленного из малоуглеродистой стали типа Ст.3 пс, в щелочной среде. Для исследований был выбран 14 М раствор гидроксида натрия, в котором были зафиксированы лучшие показатели по эффективности накопления Fe(VI) в процессе электролиза.

Для приготовления растворов использовались реактивы квалификации «х.ч.» и бидистиллированная вода.

Влияние диоксида циркония на кинетику разложения  $Na_2FeO_4$  изучали следующим образом: точную навеску порошка  $ZrO_2$  (состав в таблице), взвешенную на аналитических весах, вносили в колбу со 100 мл ферратного раствора и через определенные промежутки времени отбирали пробы для анализа ( $V=2,0$  мл) на содержание соединений Fe(VI). Концентрацию  $FeO_4^{2-}$  опре-

#### Физико-химические характеристики цирконийсодержащих материалов

Материал	Концентрация оксидов, мас.%					Фазовый состав	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	в.п.п.		
Керамика $Zr_{0,78}Al_{0,22}O_{3,89}$	22	0,05	0,08	0,02	-	Кубическая модификация	2,8
Порошок $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{3,984}$	<0,01	0,01	0,011	<0,01	0,63	Кубическая модификация	36,1

деляли путем прямого потенциометрического титрования пробы стандартизованным раствором Cr(III) в щелочной среде [11].

Для исследований применяли также керамические диафрагмы, изготовленные на основе оксидной системы  $ZrO_2-Al_2O_3$  (таблица).

Ферратные растворы контактировали с  $ZrO_2$ -содержащими материалами в течение 4 ч (кратковременные испытания порошков), 72 ч (испытания порошков и диафрагм) и 3 месяцев (длительные испытания диафрагм).

Рентгенофазовые исследования цирконийсодержащих материалов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в монохроматизированном медном излучении при скорости вращения детектора 2 град/мин.

#### Результаты и обсуждение

Разложение ферратов на начальной стадии является гомогенной реакцией:



и постепенно приобретает характер гетерогенной автокаталитической реакции, в которой катализатором является гидроксид железа (III) [1], образующийся из феррата по реакции:



В экспериментах исходная концентрация  $FeO_4^{2-}$  подбиралась таким образом, чтобы по истечении достаточно продолжительного времени исключить появление в системе осадка  $Fe(OH)_3$ , который не только изменяет кинетические характеристики процесса разложения, но и, модифицируя поверхность диоксида циркония, может существенно затруднить изучение влияния именно  $ZrO_2$  на кинетику реакции (2). Для этого использовались растворы, в которых концентрация  $C^0(FeO_4^{2-})$  не превышала значение  $5 \cdot 10^{-3}$  М.

Поскольку, как упоминалось выше, снижение концентрации Fe(VI) при внесении твердой фазы в ферратные растворы может быть вызвано проявлением адсорбционных сил, то вначале были изучены сорбционные свойства диоксида циркония в концентрированных растворах гидроксида натрия. Предварительные адсорбционные исследования проводили в модельных растворах хромата натрия  $Na_2CrO_4$  в присутствии порошка  $ZrO_2$ . Анион хромата  $CrO_4^{2-}$ , выбранный в качестве модельного адсорбата, имеет сходные с феррат-ионом  $FeO_4^{2-}$  свойства, размеры и строение, и с учетом стабильности его растворов и простоты аналитического контроля, является весьма удачным объектом для изучения адсорбционных явлений в щелочной среде. Концентрацию  $CrO_4^{2-}$  определяли спектрофотометрически по значению оптической плотности раствора при длине волны  $\lambda=370$  нм и известному коэффициенту молярного поглоще-

ния  $\epsilon_{370}(CrO_4^{2-})=4830$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> [12].

Установлено, что заметной адсорбции анионов  $CrO_4^{2-}$  на границе раздела адсорбент/раствор в изученных условиях (14 М NaOH,  $2,0 \cdot 10^{-4}$ – $2,0 \cdot 10^{-3}$  М  $Na_2CrO_4$ ) не происходит. Очевидно, что анионы  $CrO_4^{2-}$  не накапливаются на поверхности диоксида циркония, поскольку его адсорбционные центры заняты другими компонентами раствора.

Поэтому можно полагать, что причина некоторого снижения объемной концентрации феррата в присутствии  $ZrO_2$  также не связана с адсорбцией анионов  $FeO_4^{2-}$  на границе раздела фаз.

Поскольку кинетические характеристики реакции (2) в присутствии диоксида циркония практически остаются постоянными (порядок реакции  $n=1$ , константа скорости реакции  $k=8,1 \cdot 10^{-7}$  с<sup>-1</sup>) о чем свидетельствует достаточно близкий ход кинетических кривых 1 и 2 (рис. 1), то можно сделать вывод об отсутствии существенного влияния  $ZrO_2$  на стабильность ферратных растворов. Важно отметить, что с учетом данных, представленных в работе [10], среди изученных к настоящему времени диоксидов металлов ( $MnO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ ) именно диоксид циркония проявляет наибольшую индифферентность по отношению к реакции (2). Последнее обстоятельство можно считать необходимым условием применения  $ZrO_2$  в технологии производства соединений Fe(VI). Очевидно, что достаточным условием является инертность изделий на его основе в агрессивных ферратсодержащих средах.

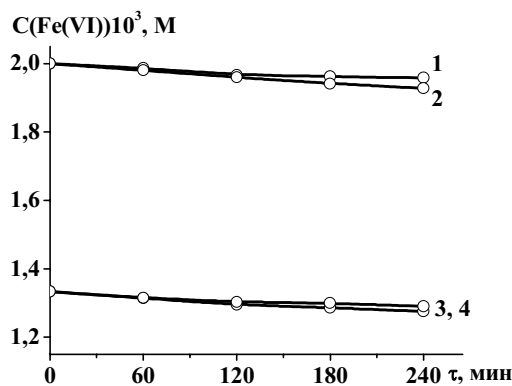


Рис. 1. Кинетика разложения  $FeO_4^{2-}$  в 14 М NaOH: 1, 4 – без добавок; и в присутствии 2 – 1 г  $ZrO_2$ ; 3 –  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $NaAl(OH)_4$

Анализ рентгеновских дифрактограмм, представленных на рис. 2, показал, что при введении в ферратные растворы порошков диоксида циркония стабилизированного иттрием ( $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{3,984}$ ), фазовый состав последних существенно не изменяется. Незначительные изменения, свидетельствующие об образовании некоторого количества моноклинной фазы  $ZrO_2$  (рис. 2,б), могут быть объяснены снижением количества иттрия в поверхнос-

тных слоев частиц порошка.

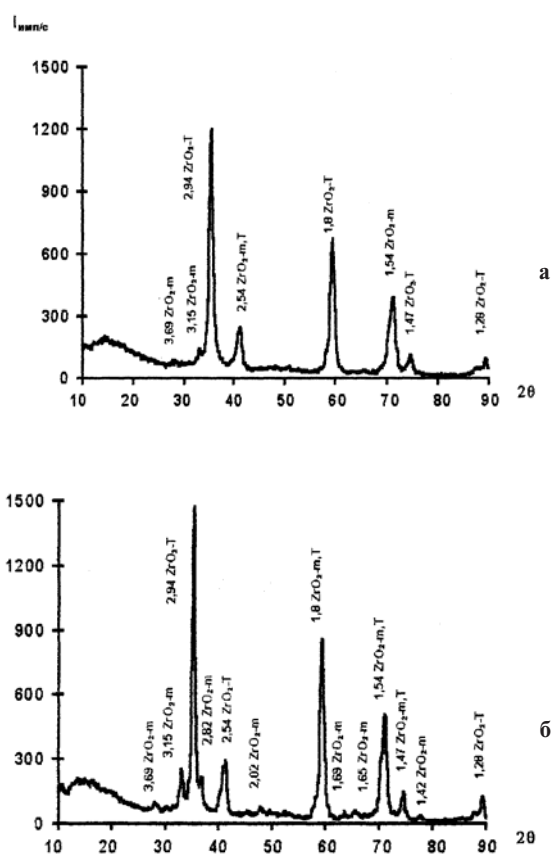


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков стабилизированного диоксида циркония: а – до испытаний; б – после ферратной обработки в течение 72 ч

Далее было изучено влияние ферратных растворов на свойства керамических диафрагм, изготовленных на основе диоксида циркония с добавкой оксида алюминия (таблица). В результате рентгенографических исследований было установлено, что фазовый состав образцов после кратковременного контакта с ферратным раствором не претерпевает значительных изменений. Вместе с тем обнаружено, что после длительных испытаний керамические диафрагмы становятся более хрупкими. Рентгенограммы образцов (рис. 3), которые длительное время находились в агрессивной среде, имеют уширение и незначительное уменьшение интенсивности рефлексов, относящихся к фазе оксида алюминия. Поскольку в системе  $ZrO_2-Al_2O_3$  ни химических соединений, ни твердых растворов не образуется, а керамика представляет собой структуру, сформированную из кристаллитов оксида циркония и оксида алюминия, то уширение и уменьшение интенсивности рефлексов керамики может быть связано с аморфизацией поверхности кристаллитов оксида алюминия и снижением его количества в матрице диоксида циркония. Последнее позволяет предположить, что имеет место процесс частичного

растворения оксида алюминия. Действительно качественная реакция на  $Al(III)$ , проведенная с помощью алюминона [13], показала, что в растворе в заметных количествах присутствуют соединения алюминия. Очевидно, что последнее связано с процессом выщелачивания  $Al_2O_3$ , проявляющего амфотерные свойства:

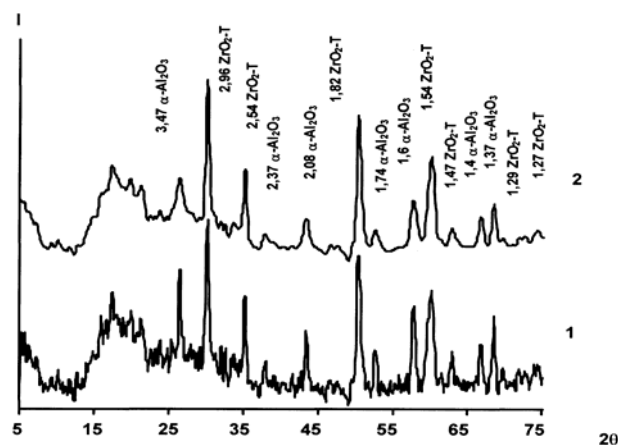
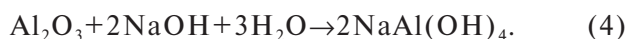


Рис. 3. Дифрактограммы керамических мембран состава  $Zr_{0,78}Al_{0,22}O_{3,89}$ : 1 – исходный образец; 2 – образец после контакта с ферратным раствором

Образующийся в ходе реакции (4) тетрагидроксоалюминат натрия достаточно хорошо растворим и диссоциирует с образованием ионов  $Na^+$  и  $Al(OH)_4^-$ .

Установлено, что кинетика процесса разложения ферратов в присутствии соединений  $Al(III)$  практически не меняется даже при значительном содержании последних в растворе (рис. 1).

Важно также отметить, что алюминаты не претерпевают электрохимических превращений на электродах в процессе синтеза ферратов и их присутствие в электролите практически не влияет на выход основного продукта.

Поскольку анионы  $Al(OH)_4^-$  в рассматриваемых условиях электрохимически инертны и не ускоряют разложение ферратов, то незначительные количества соединений  $Al(III)$  в растворе являются вполне допустимыми. Однако обнаруженное в ходе длительных испытаний снижение эксплуатационных свойств диафрагм, вызванное частичной потерей их механической прочности, накладывает определенные ограничения на срок службы этих изделий.

#### Выводы

Показано, что введение в растворы феррата натрия порошка диоксида циркония не сказывается на изменении стабильности анионов  $FeO_4^{2-}$  и основные кинетические характеристики реак-

ции разложения соединений Fe(VI) остаются постоянными.

Экспериментально обоснована принципиальная возможность применения изделий на основе диоксида циркония для контакта с агрессивными ферратсодержащими щелочными растворами.

Выявлено, что соединения алюминия, входящие в состав керамических диафрагм, в процессе длительной эксплуатации в ферратных растворах могут частично выщелачиваться, что приводит к загрязнению растворов алюминатами и негативно сказывается на механической прочности самих изделий.

Представляется целесообразным осуществить количественные измерения по выщелачиванию из матрицы  $ZrO_2$  соединений иттрия(III), и провести долговременные испытания керамических диафрагм на основе перспективной системы  $ZrO_2-Y_2O_3$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferrates: synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment* / Ed. Sharma V.K. – Oxford University Press, 2008. – 509 p.
2. *Alsheyab M., Jiang Jia-Qia, Stanford C.* On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review // *J. of Environmental Management.* – 2009. – Vol.90. – P.1350-1356.
3. *Sharma V.K.* Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant // *Advances in Environmental Research.* – 2002. – Vol.6. – № 2. – P.143-156.
4. *Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра.* « М.: Мир, 1985. – Т.5. – 360 с.
5. *Lapicque F., Valentin G.* Direct electrochemical preparation of solid potassium ferrate // *Electrochem. Comm.* – 2002. – Vol.4. – № 10. – P.764-766.
6. *Xu C., Chen R., Zheng X., Chen Zh.* Preparation of a sodium alginate-poly(vinyl alcohol)-chitosan bipolar membrane and its application in the electrogenerating of ferrate(VI) // *J. of applied polymer science.* – 2008. – Vol.107. – № 5. – P.3076-3082.
7. *Qiu L., Guzonas D., Webb D.* Zirconium Dioxide Solubility in High Temperature Aqueous Solutions // *J. of Solutions Chemistry.* – 2009. – Vol.38. – P.857-867.
8. *Yu X., Licht S.* Zirconia coating stabilized super-iron alkaline cathodes // *J. of Power Sources* – 2007. – Vol.173. – P.1012-1016.
9. *Optimized preparation conditions of yttria doped zirconia coatings on potassium ferrate (VI) electrode for alkaline super-iron battery / Zhang Y., Zhao X., Zhang S., Zhang G., Liu Sh.* // *Applied energy.* – 2012. – Vol.99. – P.265-271.
10. *Головки Д.А., Беляновская Е.А., Павлова О.В.* Кинетика разложения феррата натрия в присутствии диоксидов металлов, полученных золь – гель методом // *Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем: Тезисы докл. II конф. стран СНГ (Золь-гель 2012).* – Севастополь. – 2012. – С.72.
11. *A simple potentiometric titration method to determine concentration of ferrate(VI) in strong alkaline solutions / Golovko D.A., Sharma V.K., Suprunovich V.I., Pavlova O.V., Golovko I.D., Bouzek K., Zboril R.* // *Analytical Letters.* – 2011. – Vol.44. – № 7. – P.1333-1340.
12. *Лаврухина А.К., Юкина Л.В.* Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 219 с.
13. *Тихонов В.Н.* Аналитическая химия алюминия. – М.: Наука, 1971. – 266 с.

Поступила в редакцию 1.04.2013