

УДК 546.726

ІВАНЕНКО О. І., к.т.н., доц.; ШАБЛІЙ Т. О., д.т.н., проф.; ОВЕРЧЕНКО Т. А., к.т.н., ст. викл.;  
ГАРКУШИНА А. О., студ.; ДОВГОЛАП С. Д., студ.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## ОТРИМАННЯ ФЕРРАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У ПРОЦЕСАХ ВОДОПІДГОТОВКИ ТА ВОДООЧИЩЕННЯ

Наведено порівняльну характеристику застосування ферратів (VI) лужних металів як окисника ряду забруднюючих речовин в процесах водопідготовки та водочищення. Показано багатфункціональні можливості застосування ферратів (VI), що виявляються у якості дезінфектанта і коагулянта. Висвітлено перспективність методів водопідготовки та водочищення з використанням даного реагенту. Розглянуто основні методи отримання ферратів для їх синтезу у промисловому масштабі.

**Ключові слова:** феррати (VI), водопідготовка, водочищення, окиснення, коагуляція.

**DOI:** 10.20535/2306-1626.1.2018.143387

© Іваненко О. І., Шаблій Т. О., Оверченко Т. А., Гаркушина А. О., Довголап С. Д., 2018

**Постановка проблеми.** Біологічні методи очищення води вважаються найбільш економічно ефективними та екологічно прийнятними для видалення так званих макрозабруднень (біологічно розкладних органічних речовин, сполук азоту, фосфору, сірки тощо) [1]. Проте дані методи часто виявляються недостатньо ефективними по відношенню до мікрозабруднень, особливо ксенобіотичної природи. Характерними прикладами такого роду є забруднення ґрунтових вод діоксинами та їх похідними, фосфонатними пестицидами (інтенсивне сільське господарство), метилтретбутиловим ефіром (домішка для бензину для підвищення октанового числа) тощо. Не менш небезпечними є деякі компоненти засобів гігієни людини, побутової хімії, фармацевтичних препаратів та інші речовини, що потрапляють в міські системи каналізації і практично не піддаються розкладу на традиційних біологічних станціях очищення стічних вод. До того ж переважна більшість вказаних вище поллютантів володіє яскраво вираженим канцерогенним або мутагенним впливом, що представляє собою тиху, але грізну небезпеку всьому живому.

Найбільш поширеними в наш час речовинами, що використовуються для доочищення води, є хлор, гіпохлорит натрію, діоксид хлору, озон, перекис водню, реактив Фентона тощо. Використання перших трьох речовин призводить до забруднення навколишнього середовища хлором. Крім того, застосування даних речовин в деяких випадках може призводити до утворення навіть більш токсичних продуктів, ніж вихідні поллютанти. Щодо газоподібних окисників, то вони не можуть бути використані для очищення таких об'єктів, як, наприклад, водойми. Тож розробка альтернативних екологічно чистих методів очищення стічних вод, забруднених стійкими к біорозкладу мікрополлютантами, переважаючих за ефективністю існуючі промислові методи, є актуальною задачею.

У таблиці 1 наведені порівняльний аналіз переваг та недоліків дезінфікуючих агентів, що використовують для очищення води [2].

Таблиця 1 – Порівняння властивостей дезінфектантів води

Дозволені для застосування дезінфікуючі агенти	Основні переваги					
	Ефективність	Безпечність	Економічність	Зручність застосування	Післядія	Низька концентрація побічних продуктів
1	2	3	4	5	6	7
Газоподібний хлор	Так	Ні	Так	Ні	Так	Ні
Гіпохлорит натрію	Так	Так	Ні	Ні	Так	Ні
Гіпохлорит кальцію	Так	Так	Ні	Ні	Так	Ні
Діоксид хлору	Так	Ні	Ні	Ні	Ні	Так

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7
Озон	Так	Так	Ні	Ні	Ні	Так
Ультрафіолет	Так	Так	Ні	Так	Ні	Так
Аноліт (суміш оксидантів)	Так	Так	Так	Так	Так	Так
Феррати (VI)	Так	Так	Так	Так	Ні	Так

Новим і досить перспективним методом очищення води є застосування ферратів (VI) лужних металів [3], що володіють багатофункціональною дією. Феррати (VI) є одними з найбільш сильних окисників (в кислому середовищі потенціал  $\text{FeO}_4^{2-}$ -іона вищий за потенціал озону і є найбільшим у ряду сполук, що використовують на сьогодні (табл.2)) і здатні розкласти чимало токсичних речовин до малотоксичних продуктів, а також викликати загибель мікроорганізмів. Продуктом розкладу самих ферратів у розчині є гідроксид заліза, тобто малотоксичний продукт. Крім цього, гідроксид заліза виділяється у вигляді колоїдних агрегатів з дуже розвинутою поверхнею, які ефективно адсорбують іони важких металів, часточки суспензій і органічні залишки, забезпечуючи додаткове очищення води шляхом коагуляції полютантів [4].

Таблиця 2 – Окисні потенціали використовуваних реагентів [5, 6]

Окиснювач	Реакція	$E^\circ, \text{В}$
Хлор	$\text{Cl}_2(\text{r}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
Гіпохлорит	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,88
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,50
Діоксид хлору	$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,50
	$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0,85
Перхлорат	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38
Озон	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Пероксид водню	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
Перманганат	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
Феррат (VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,20

Залізо часто існує в станах окиснення  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ . У сильноокисних середовищах залізо може мати більш високі стани окиснення, такі як феррат  $\text{Fe}^{6+}$ . Кінцевим продуктом окиснення феррату є різні види заліза, які не виробляють ніяких відомих токсичних побічних продуктів, а тому вважаються «зеленими» хімічними речовинами для обробки води [7].

**Метою даної роботи** є перевірка здатності ферратного окислення вирішувати широкий спектр проблем, пов'язаних із якістю води та її очищенням, які постають перед невеликими системами. Загальною робочою гіпотезою є те, що феррат більш ефективний та менш шкідливий, ніж існуючі традиційні окиснювальні технології, такі як хлорування, хлорамінування та окислення перманганатом; і за показниками порівнюється з передовими технологіями, такими як озонування або окиснення діоксидом хлору, що є більш дорогими, більш небезпечними або вимагають спеціальних експертиз для роботи [8].

**Аналіз попередніх досліджень показав**, що феррат володіє багатофункціональними можливостями. Залізо (VI) має великий потенціал у більш чистих «зелених» технологіях для обробки води, оскільки виробляє потенційно менш токсичні побічні продукти, ніж інші хімічні речовини для обробки. Феррат має сильний потенціал для окиснення ряду забруднюючих речовин, включаючи сірко- та азотвмісні сполуки, естрогени та антибіотики. Ця окиснювальна здатність феррату поєднується з її ефективною дезінфекцією та властивостями коагуляції в якості багатоцільового хімічного препарату в одній дозі [9]. Багатофункціональність феррату продемонстровано при обробці стічних вод. Було видалено більше суспендованих твердих речовин, зниження кольоровості та ХСК в порівнянні з сульфатом алюмінію або сульфатом заліза. Крім того, для дуже низької дози ( $<0,2 \text{ мг Fe/дм}^3$ ) феррат може ефективно видалити фосфат із сирих стічних вод.

**Загальною науковою проблемою** є складність отримання феррату у промислових масштабах через значну собівартість отримання кристалічних ферратів, які одержують шляхом багатоступеневої переробки розчинів.

Невирішеною частиною наукової проблеми є розробка нових методів отримання ферратів та дослідження фізико-хімічних властивостей ферратів, знання яких принципово важливе для розробки технологій використання заліза (VI) з метою очищення води на промисловому рівні.

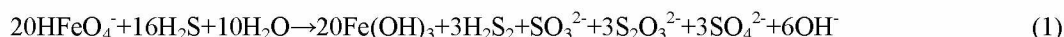
**Виклад основного матеріалу.** Феррат може бути використаний для заміни деяких хімікатів для контролю за запахом мулу стічних вод, головним чином викликаних аміаком та сульфідами, шляхом утворення осадів із сполуками заліза. Процес окиснення феррату також значно покращує біодеструктивність арахлолу, гербіциду ацетаніліду, що міститься в стічних водах [7].

Як зазначалося раніше, феррат має сильний окисно-відновний потенціал, а тому має здатність знищувати мікрополутанти, такі як пестициди та рентгеноконтрастні матеріали. Це дає додаткову перевагу для використання феррату при очищенні питної води, коли він виконує як коагуляцію, так і окиснення для розкладання органічних забруднювачів. Тим не менше, застосовуючи феррат, ще є необхідність досягти усунення деяких мікрозабруднюючих речовин, а також покращити загальну ефективність обробки питної води, як-от нижчі концентрації суспензій та знищення *Escherichia coli* і зниження загальної кількості кишкових паличок [7].

Феррат поодиноці та в поєднанні з додатковими коагулянтами може зменшити сумарну кількість суспендованих твердих тіл, хімічне споживання кисню, біологічне споживання кисню та органічні речовини. Феррат також окиснює ціанід, сульфід, миш'як, феноли, дезінфікує різні віруси та бактерії [9].

Крім того, була продемонстрована здатність феррату окиснювати різні забруднюючі речовини у водних об'єктах та стічних водах. Ці забруднювачі включають аміак, тіоціанат, йодид, вуглеводи, спирти, толуол та циклоалкани, кетони і гідрокінони, мікроелементи, такі як естрогени, бісфенол А, фармацевтичні препарати, триклозан та бензотриазоли [7]. Далі наведені приклади використання феррату для розкладу деяких водних забруднювачів.

*Окиснення сірководню.* Сірководень присутній в якості домішки у відходах паперових і текстильних заводів, хімічних і дубильних фабрик. Це подразнюючий і задушливий газ, який викликає ураження нервової системи, дихальних шляхів і очей. Може викликати гострі і хронічні отруєння з наслідками різного роду. Вплив цієї речовини призводить до зниження імунобіологічної реакції організму. При наявності в водоймі надлишку  $H_2S$  виникає різкий дефіцит кисню, що пригнічує у риб здатність тканин утилізувати кисень. Реакція окиснення сірководню при  $pH=9$  може бути представлена у вигляді:



*Окиснення аміаку.* Аміак знаходить широке застосування в хімічній промисловості, при фарбуванні тканин, як холодоагент в холодильниках. Основними джерелами виділення аміаку є азотно-тукові комбінати, підприємства з виробництва азотної кислоти і солей амонію, холодильні установки, коксохімічні заводи. Присутність його в воді викликає інтоксикацію у риб. У людини викликає різке подразнення очей, верхніх дихальних шляхів, до рефлекторної затримки дихання. Призводить до зменшення утилізації кисню і уповільнення пульсу. Процес окиснення аміаку при  $pH=7.8-9.0$  відбувається за такою реакцією:



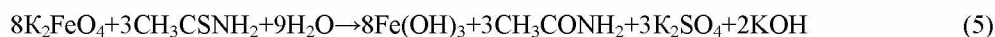
*Окиснення ціаніду.* Ціанід - високотоксична речовина, що присутня у відходах заводів з переробки заліза і сталі. Новий стандарт вимагає від очисних систем нульового вмісту ціаніду в переробленій воді. Основний метод, який використовується зараз, лужне хлорування, має ряд істотних недоліків, головними з яких є утворення хлорціану і неповне видалення деяких комплексів ціаніду з металами. В той же час при окисненні ферратом даних недоліків не має:



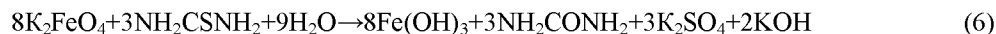
*Окиснення тіоціанату.* Тіоціанат широко використовується в промисловості при розділенні металів, електронікелюванні, в фотовиробництві. У виробництві коксу з кам'яного вугілля концентрація  $SCN^-$  в обробленій воді варіюється від 100 до 1500 мг/дм<sup>3</sup>. Вражає центральну і периферичну нервову систему, викликаючи функціональні зміни; порушення серцево-судинної системи та процесів обміну речовин. Реакцію окиснення можна зобразити в такому вигляді:



*Окиснення тіоацетаміду.* Тіоацетамід широко використовується в текстильній промисловості і в якості антикорозійної речовини. Вміст тіоацетаміду в індустріальних відходах не допускається через те, що він зв'язує кисень. Процес окиснення відбувається за такою реакцією:



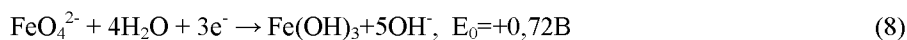
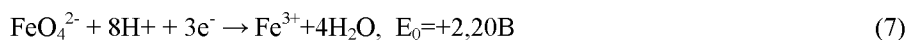
*Окиснення тіосечовини.* Дана сірковмісна органічна сполука має безліч застосувань в текстильній промисловості. Розчин тіосечовини в соляній кислоті використовується в якості антикорозійного матеріалу для парових котлів. Тіосечовина токсична і сприяє розвитку раку. Реакцію окиснення можна зобразити в такому вигляді [4]:



З приведених вище реакцій можна зробити висновок про те, що при використанні феррату в якості окиснювача відбувається утворення нешкідливих або менш токсичних продуктів розкладу.

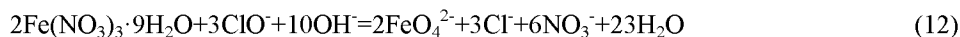
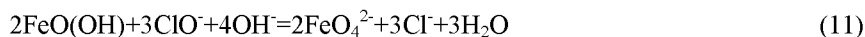
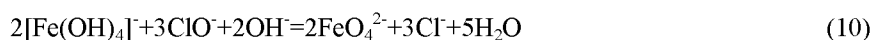
З іншого боку, досягнення високої продуктивності при використанні менших доз реагенту має привернути увагу водних галузей, оскільки, по-перше, це зменшить хімічні витрати, а, по-друге, зменшить виробництво шламів і, в кінцевому рахунку, заощадить виробничі витрати.

Значна ефективність феррату обумовлена високим окиснювальним потенціалом: в кислотних умовах (7) окиснювальний потенціал феррату є найсильнішим ( $E_0 = +2,20$  В) серед усіх окиснювачів/дезінфікуючих засобів, що використовуються для очищення води та стоків. Навіть у нейтральних умовах (8) окиснювальний потенціал феррату ( $E_0 = +0,72$  В) все ще більший, ніж у перманганату ( $\text{MnO}_4^-$ ), який є сильним окиснювачем:



Проте тільки високий потенціал не може пояснити високу ефективність феррату, мають бути й інші причини такого явища. По-перше, окиснення ферратом може змінити поверхневі властивості суспендованих твердих речовин та органічних забруднювачів, що полегшує їх видалення шляхом коагуляції та осадження. По-друге, побічними продуктами окиснення феррату є іони заліза або гідроксид заліза (7) і (8), які є основними ресурсами коагулянту. Тому феррат також може виступати в якості коагулянту після того, як він розкладе органічні речовини та прибере мікроорганізми [7].

Як було зазначено вище, існує проблема складності отримання феррату у промислових масштабах, що призводить до значної собівартості отримання кристалічних ферратів. Як відомо, похідні Fe(VI) у вигляді лужних ферратвмісних розчинів і кристалічних ферратів синтезують розповсюдженими способами – електрохімічним та хімічним (гіпохлоритним) [10, 11, 12] шляхом транспасивного розчинення різних феросплавів в лужному середовищі (9), окисненням в лужному середовищі гіпохлоритом (10, 11) гідроксокомплексів заліза (III), суспензії гідроксида Fe(III), а також і кристалогідратів солей (12, 13). Нижче викладені основні рівняння хімічних реакцій, що лежать в основі цих способів [13, 14]:



В подальшому феррат-іони осаджуються з маточного розчину гідроксидами натрію або калію за реакцією:



Існують інші способи отримання ферратів, в основі яких лежить високотемпературне окиснення, такі як, наприклад, представлені чотири варіанти проведення процесу:

— взаємодія оксиду заліза (III) з оксидом калію у струмі повітря або кисню:



— взаємодія оксиду заліза (III) з пероксидом калію також у присутності повітря або кисню:



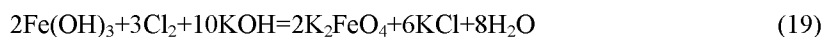
— взаємодія оксиду заліза (III) з оксидом калію і нітратом калію:



— взаємодія металічного заліза з нітратом калію:



Для низькотемпературного хімічного окиснення також можна запропонувати так званий «мокрый спосіб» – дія газоподібного хлору на суспензію гідроксиду заліза (III) в концентрованому розчині гідроксиду калію, за аналогією з процесом отримання перманганату [15,16,17]:



В основі проходження даного процесу лежить утворення гіпохлориту калію [16,18]:

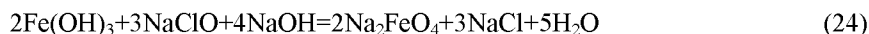


Синтез ферратів з використанням лужноземельних металів, особливо  $\text{CaFeO}_4$  і  $\text{BaFeO}_4$ , є більш економічно обґрунтованим по відношенню до ферратів лужних металів, так як останні, особливо феррат натрію, при недотриманні відповідних умов зберігання піддаються руйнуванню. Феррати лужноземельних металів синтезують шляхом взаємодії водних розчинів  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  або  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  з хлоридами або гідроксидами кальцію та барію, що протікають відповідно до реакцій:



Початкові розчини, що містять феррат натрію, можна отримати двома найпоширенішими методами з використанням гіпохлориту або за допомогою транспасивного розчинення заліза в концентрованому розчині гідроксиду натрію [19]. Проте використання ферратів лужноземельних металів в промислових масштабах викликає труднощі внаслідок малої розчинності даних сполук.

Отже, розробкою промислових способів отримання ферратів науковці займаються безупинно з 1950 року, коли було вперше запропоновано метод хімічного окислення, у якому замість хлору використовували гіпохлорит натрію:



**Висновки.** В результаті проведення літературного огляду було визначено, що феррати лужних металів, отримані з використанням гіпохлориту, менш стабільні, ніж сполуки  $\text{Fe}(\text{VI})$ , синтезовані електрохімічним методом. Проте при синтезі ферратів їх забруднення карбонатами, манганатами, хроматами і сульфатами неминуче, якщо ці аніони початково містяться в ферратних розчинах, отриманих з чавуну та сталі різних марок. Для вирішення даної проблеми отримання ферратів з низьким вмістом домішок найкраще проводити процес осадження ферратів з маточного розчину за допомогою гідроксиду барію.

Для поліпшення існуючих методів синтезу ферратів лужноземельних металів пропонується застосовувати свіжоотриманий  $\text{FeO}(\text{OH})$  на першій стадії одержання розчинів феррату замість солей  $\text{Fe}(\text{II})$  або  $\text{Fe}(\text{III})$ , так як оксигідроксид заліза (III) не містить баластних аніонів та споживає меншу кількість  $\text{OH}^-$  аніонів [20].

Виходячи з вищеописаних процесів, можна зробити висновок, що є три основні групи методів отримання ферратів: хімічне окиснення сполук заліза (II) і (III) в лужних розчинах; електрохімічне окиснення заліза в лужних розчинах; високотемпературне окиснення заліза та сполук заліза (III) у твердому вигляді.

Хімічне окиснення вимагає використання газоподібного хлору або гіпохлориту натрію, що недоцільно з екологічної точки зору. Для реалізації високотемпературного окиснення необхідні високі температури, а також тверді окисники, що робить даний процес вибухонебезпечним.

Таким чином, проведений огляд технологічних процесів синтезу високоефективних реагентів-окиснювачів дозволяє зробити висновок, що найкращим методом промислового отримання феррату є електрохімічне окиснення металевого заліза в лужному середовищі [18].

**Перспективи подальших досліджень.** Зменшення витрат при виробництві ферратів можливе при використанні вторинної залізвмісної сировини, у тому числі металевого лому, з якого можна виготовляти аноди для їх виробництва. Дані дослідження є досить актуальними, оскільки різноманітні відходи, крім заліза, можуть містити й інші метали, наприклад, широко застосовані для антикорозійного захисту цинк, олово тощо, які паралельно із залізом можуть приймати участь в хімічних та електрохімічних перетвореннях і здійснювати певний вплив у процесах отримання ферратів.

Іншим напрямком досліджень може бути визначення сучасних екологічно безпечних шляхів отримання ферратів, наприклад, при переробці висококонцентрованих регенераційних розчинів електрохімічним методом.

#### **Список використаної літератури**

1. Хенце М. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван // Пер. с англ. Т.П. Мосоловой; Под ред. С.В. Калужного. - М.: Мир, 2004. – 480 с.
2. Аракчеев Е. Н. Комплексное оборудование и технологические процессы промышленного производства анолита и феррата / Е. Н. Аракчеев. – Санкт-Петербург, 2017. – 192 с.
3. Sharma V. K. Innovative ferrate (VI) technology in water and wastewater treatment / V. K. Sharma, J. Jiang, K. Bouzek. – Prague, Czech Republic: Proceedings of Internat. Symp. – 177 с.
4. Перфильев, Ю.Д. Новая ферратная технология очистки воды / Ю.Д. Перфильев, Л.А.Куликов, С.К. Дедушенко. – Москва. : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2004. – 8 с.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1989. – 276 с
6. Jiang J-Q. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment / J-Q Jiang, B. Lloyd // Water Research. - 2002. - № 36(6). - С. 1397- 1408.
7. Jia-Qian Jiang, Hari Babu Prithiviraj Durai, Rudi Winzenbacher and Michael Petri (2013) // Drinking water treatment by in-situ generated ferrate (VI) / Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Science and Technology Athens, Greece, 8.
8. Reckhow, David A. , Rees, Paula , Tobiason, John (2011). Use of Ferrate in Small Drinking Water Treatment Systems / EPA Grant Number: R835172.
9. Yates, B. J., Zboril, R., Sharma, V. K. (2014). Engineering aspects of ferrate in water and wastewater treatment – a review / Journal of Environmental Science and Health, Part A, 49 (14), 1603–1614.
10. Sharma V.K. . Ferrates: Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment / Sharma V.K., 2008. – 524 с.
11. Головко, Д.А. Особенности электрохимического получения растворов феррата (VI) натрия из вторичного сырья / Д.А. Головко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. - №47 (1020). – С.26-33.
12. 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.
13. Головко Д. А. Влияние соединений хрома на синтез ферратов(VI) щелочных металлов / Д. А. Головко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2015. - № 3(6). - С. 15-21
14. Головко Д. А. Влияние соединений марганца на синтез ферратов (VI) / Д. А. Головко, И. Д. Головко // Технологический аудит и резервы производства. - 2015. - № 3(4). - С. 69-73.
15. Fremy, E. Recherches sur faction des peroxides alcalins sur les oxides metalliques / E. Fremy // Compt. Rend. Acad. Sci. 1841. 12, 23–24.
16. Fremy, E. Recherches sur les acides metalliques / E. Fremy // Compt. Rend. Acad. Sci. 1842, 14,442–446.
17. Fremy, E. Recherches sur les acides metalliques / E. Fremy // Ann. Chim. Phys. 1844, 12,361–382.
18. Технология получения ферратов, предусматривающая использование методов низкотемпературного и высокотемпературного окисления соединений железа / М. И.Яхкин, С. Ю. Андреев, М. А. Сафронов, В. А. Князев // Молодой ученый. – 2015. – №12. – С. 366–371.
19. Golovko D. A., Sharma V. K., Suprunovich V. I., Pavlova O. V., Golovko I. D., Bouzek K. and Zboril R. A simple potentiometric titration method to determine concentration of ferrate (VI) in strong alkaline solutions/ D. A. Golovko, V. K. Sharma, V. I. Suprunovich, O. V. Pavlova, I. D. Golovko, K. Bouzek and R. A Zboril // Analytical Letters. – 2011. – Vol. 44, N. 7. – P. 1333–1340.
20. Головко Д. А. Применение рециклинга маточного раствора для получения соединений Fe(VI) / Д. А. Головко, И. Д. Головко, И. В. Гончарова, Л. В. Шевченко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2017. - № 3/6(87). - С. 55-59.

Надійшла до редакції 26.05.2018

---

*Ivanenko O. I., Shabliy T. O., Overchenko T. A., Harkushyna A. O., Dovholap S. D.*

#### **OBTAINING FERRATES OF ALKALINE METALS AND THEIR USE IN THE PROCESSES OF WATER TREATMENT AND WATER PURIFICATION**

*This paper highlights the promising methods of water treatment and water purification using ferrates (VI) of alkali metals as an alternative to existing reagents in the processes of water purification and water treatment. The publication also discusses the basic methods of obtaining ferrates of alkaline and alkaline-earth metals.*

Ferrate technologies are more effective and less harmful than existing traditional oxidation treatment methods such as chlorination, chloramination and oxidation by permanganate; and can be compared to advanced technologies, such as ozonation or oxidation with chlorine dioxide, that are more expensive and dangerous or require special expertise to work. Oxidation with ferrate can change the surface properties of suspended solids and organic pollutants, that facilitates their removal through coagulation and sedimentation. The product of ferrates decomposition in the solution is iron hydroxide in the form of colloidal aggregates with a highly developed surface, which adsorb heavy metal ions, particles of suspended solids and organic residues, providing additional water purification by coagulation of the pollutants.

Ferrate, alone and in combination with additional coagulants, can reduce the total amount of suspended solids, chemical oxygen demand, biological oxygen demand and organic matters. Ferrate also oxidizes cyanides, sulfides, arsenic, phenols, pharmaceuticals, pesticides, and destroys various viruses and bacteria.

Significant efficiency of ferrate is due to high oxidation potential and various functions. In acidic conditions, the oxidation potential of ferrates is the strongest ( $E_0 = +2,20\text{ V}$ ) among all the oxidizers / disinfectants used up-to-date to clean water and wastewater (in neutral conditions  $E_0 = +0,72\text{ V}$ ).

The achievement of high productivity with the use of smaller doses of the reagent should attract attention of water industries, because, firstly, it will reduce chemicals cost, and secondly, decrease the production of sludge and, ultimately, save operating costs.

Regarding methods of obtaining ferrates of alkali metals, there are three main groups: chemical oxidation of iron (II) and (III) compounds in alkaline solutions; electrochemical oxidation of iron in alkaline solutions; high temperature oxidation of iron and iron (III) compounds in solid form. Ferrates of alkaline-earth metals are synthesized by the interaction of aqueous solutions of  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  or  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  with chlorides or hydroxides of calcium and barium. The issue of reduction of producing costs of ferrates by using secondary iron-containing raw materials is still poorly explored and requires more detailed research.

**Key words:** ferrous (VI), water treatment, water purification, oxidation, coagulation.

#### References

1. Khentse, M. (2004). *Ochistka stochnykh vod. Biologicheskije i khimicheskie protsessy* [Cleaning of drains. Biological and chemical processes], Mir, Moscow, Russia.
2. Arakcheev, E.N. (2017). *Kompleksnoe oborudovanie i tekhnologicheskie protsessy promyshlennogo proizvodstva anolita i ferrata* [Complex equipment and technological processes of industrial production of anolyte and ferrate], St.Petersburg, Russia.
3. Sharma, V. K. Innovative ferrate (VI) technology in water and wastewater treatment / V. K. Sharma, J. Jiang, K. Bouzek. – Prague, Czech Republic: Proceedings of Internat. Symp.. – 177 c.
4. Perfiljev, U.D., Kulykov, L.A. and Dedushenko, S.K. (2004) “Advanced ferrate water treatment technology”, Moscow, Russia. p.8.
5. Lurye, U.U. (1989). *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry], Khimiya, Moscow.
6. Jiang J-Q. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment / J-Q Jiang, B. Lloyd // *Water Research*. - 2002. - № 36(6). - C. 1397- 1408.
7. Jia-Qian Jiang, Hari Babu Prithiviraj Durai, Rudi Winzenbacher and Michael Petri (2013) // *Drinking water treatment by in-situ generated ferrate (VI)* / Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Science and Technology Athens, Greece, 8.
8. Reckhow, David A., Rees, Paula , Tobiason, John (2011). Use of Ferrate in Small Drinking Water Treatment Systems / EPA Grant Number: R835172.
9. Yates, B. J., Zboril, R., Sharma, V. K. (2014). Engineering aspects of ferrate in water and wastewater treatment – a review / *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49 (14), 1603–1614.
10. Sharma V.K.. Ferrates: Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment / Sharma V.K., 2008. – 524 c.
11. Golovko, D.A. (2013). “Features of electrochemical preparation of solutions of sodium ferrate (VI) from secondary raw materials”, *Visnyk NTU “HPI”*, vol. 47, no 1020, pp. 26-33.
12. 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.
13. Golovko, D.A. (2015). “Effect of chromium compounds on the synthesis of ferrates (VI) of alkali metals”, *Vostochno-Evropeiskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy* [Eastern-European Journal of Enterprise Technologies] vol. 3, no 6, pp. 15-21.
14. Golovko, D.A. (2015). “The effect of manganese compounds on the synthesis of ferrates (VI)”, *Tekhnologicheskij audit i rezervy proizvodstva* [Technology audit and production reserves] vol. 3, no 4, pp. 69-73.

15. Fremy, E. Recherches sur faction des peroxides alcalins sur les oxides metalliques / E. Fremy // Compt. Rend. Acad. Sci. 1841. 12, 23–24.
  16. Fremy, E. Recherches sur les acides metalliques / E. Fremy // Compt. Rend. Acad. Sci. 1842, 14, 442–446.
  17. Fremy, E. Recherches sur les acides metalliques / E. Fremy // Ann. Chim. Phys. 1844, 12, 361–382.
  18. Yakhkind, M.I., Andreev, S.U., Safronov, M. A. and Knyazev, V. A. (2015). “The technology of obtaining ferrates, which involves the use of low-temperature and high-temperature oxidation of iron compounds”, *Molodoy ucheniy*, vol.12, pp. 366-371.
  19. Golovko D. A., Sharma V. K., Suprunovich V. I., Pavlova O. V., Golovko I. D., Bouzek K. and Zboril R. A simple potentiometric titration method to determine concentration of ferrate (VI) in strong alkaline solutions/ D. A. Golovko, V.K. Sharma, V.I. Suprunovich, O.V. Pavlova, I.D. Golovko, K. Bouzek and R.A. Zboril // *Analytical Letters*. – 2011. – Vol. 44, N. 7. – P. 1333–1340.
  20. Golovko, D.A., Golovko, I.D. (2016). “The technology obtaining of ferrates(VI) alkaline earth metals”, *II Vseukrainska naukovo-praktychna konferentsiya “Aktualni problem khimii ta khimichnoyi tekhnologii”* [II All-Ukrainian Scientific and Practical Conference “Actual Problems of Chemistry and Chemical Technology”], NUHT, 2016, P. – 388.
- 

УДК 628.16

**РАДОВЕНЧИК В. М., д.т.н., проф.; НЕЩЕРЕТ Т. С., магістрант;  
РАДОВЕНЧИК Я. В., к.т.н., ст. викл.; ІВАНОВА В. П., аспірант;  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

## **ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ВОДИ ФІЛЬТРУВАННЯМ ЧЕРЕЗ ЗАВАНТАЖЕННЯ ІЗ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ**

*В роботі наведені результати дослідження ефективності процесів зниження вмісту іонів заліза в природних та стічних водах шляхом фільтрування через завантаження із часток карбонату кальцію. Вивчено зміни різних параметрів води, що відбуваються в результаті фільтрування, вплив на ефективність процесу видалення іонів заліза різних факторів. Встановлено, що для видалення іонів заліза із водних розчинів до нормативних значень необхідно підтримувати досить низьку швидкість фільтрування або встановлювати додаткові фільтри, що суттєво знижує продуктивність процесу.*

**Ключові слова:** знезалізнення, карбонат кальцію, фільтрування, обробка води, іони заліза.

**DOI:** 10.20535/2306-1626.1.2018.143390

© Радовенчик В. М., Нещерет Т. С., Радовенчик Я. В., Іванова В. В., 2018

**Постановка проблеми.** З кожним роком стан гідросфери погіршується, кількість придатної для споживання води зменшується, а кількість катастрофічних явищ, пов'язаних із дефіцитом води – зростає. В переважній більшості випадків причиною такого стану гідросфери є антропогенна діяльність людини. Важкі метали є одними з найбільш токсичних забруднювачів, котрі людина скидає в довкілля. Основними джерелами надходження в довкілля іонів важких металів є різноманітні технології промислового виробництва, особливо – гальванічні дільниці нанесення на поверхню металів захисних та декоративних покриттів. Окремі іони металів, як то іони заліза, характерні і для природних вод. Незважаючи на величезний масив досліджень в цій галузі, на сьогодні відсутні ефективні технології, що дозволяють видаляти іони заліза до рівнів, передбачених нормативними документами України для питних вод. Тому масштабні дослідження в даному напрямку проводяться і сьогодні, є актуальними і проблему не можна вважати вирішеною. Значної гостроти цьому питанню надає той факт, що Україна володіє потужним промисловим потенціалом, робота суб'єктів якого супроводжується скидом в довкілля величезних об'ємів забруднених стічних вод. За різними оцінками, сьогодні на території України лише 5,3 % поверхневих джерел можна віднести до першої категорії із чистою водою. Всі інші заповнені водами, споживання котрих без попереднього очищення та знезараження складає для людини значну загрозу. Надзвичайно поширеними на території України є підземні води із підвищеним вмістом іонів заліза. Тому проблеми забезпечення жителів питною водою із нормативним вмістом іонів заліза є надзвичайно гострими, актуальними і, без сумніву, в майбутньому будуть загострюватися.