

6. Okamoto, K. T. Microcellular processing [Text] / K. T. Okamoto. – Munich: Carl Hanser Verlag, 2003.
7. Sikora, J. W. Impact of feed opening width and position on PVC extrusion process effectiveness [Text] / J. W. Sikora, B. Samujlo // International Polymer Processing. – 2013. – Vol. 28, Issue 3. – P. 291–299. doi: 10.3139/217.2729
8. Qiong, Z. Exo-endothermic blowing agent and its foaming behavior [Text] / Z. Qiong, C. Chuan-Bo // Journal of Cellular Plastics. – 2005. – Vol. 41, Issue 3. – P. 225–234. doi: 10.1177/0021955x05053521
9. Žach, P. Studies of cellular plastics used for the production of car seats [Text] / P. Žach. – Plastics and Chemistry, 2006. – P. 11–12.
10. Samujlo, B. The impact of selected granulometric properties of poly(vinyl chloride) on the effectiveness of the extrusion process [Text] / B. Samujlo, J. W. Sikora, B. Samujlo // Journal of Polymer Engineering. – 2013. – Vol. 33, Issue 1. – P. 77–85. doi: 10.1515/polyeng-2012-0100
11. Sikora, J. W. Screw extrusion [Text] / J. W. Sikora; T. Sabu, W. Yang. – Advances in polymer processing. From macro to nanoscales. – Oxford-Cambridge-New Delhi : Woodhead Publishing Limited, 2009.

**Вивчені процеси одержання фератів(VI) лужних металів у присутності Хрому та його сполук, що містяться у вихідній сировині. Встановлено, що часто протягом синтезу домішки Хрому із залізовмісних компонентів переходять як у лужний розчин, так і у кристалічні ферати у вигляді оксоаніону  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Запропоновано технологічні рішення для мінімізації накопичення сполук  $\text{Cr(VI)}$  у цільовому продукті**

**Ключові слова: синтез фератів(VI), домішки Хрому, забруднення хроматами, визначення  $\text{Cr(VI)}$ , ступінь перетворення**

**Изучены процессы получения ферратов(VI) щелочных металлов в присутствии хрома и его соединений, содержащихся в исходном сырье. Установлено, что часто в ходе синтеза примеси хрома из железосодержащих компонентов переходят как в щелочной раствор, так и кристаллические ферраты в виде оксоаниона  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Предложены технологические решения для минимизации накопления соединений  $\text{Cr(VI)}$  в целевом продукте**

**Ключевые слова: синтез ферратов(VI), примеси хрома, загрязнение хроматами, определение  $\text{Cr(VI)}$ , степень превращения**

УДК 661.872

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.42634

# ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА НА СИНТЕЗ ФЕРРАТОВ(VI) ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Д. А. Головко

Кандидат химических наук, доцент  
Кафедра технологии  
неорганических веществ и экологии  
Украинский государственный химико-  
технологический университет  
пр. Гагарина, 8,  
г. Днепропетровск, Украина, 49005  
E-mail: golovkod@mail.ru

## 1. Введение

Интерес к ферратам(VI) щелочных металлов, обладающих одним из самых больших редокс-потенциалов (2,2 В) и высокой реакционной способностью постоянно растет, что открывает перспективу их широкого применения для нужд промышленной экологии, органического синтеза, производства источников энергии и т. п. [1–3]. Несмотря на неоспоримые преимущества использования ферратов в различных областях, к настоящему времени применение производных  $\text{Fe(VI)}$  все еще не получило должного распространения, что обусловлено их относительно высокой себестоимостью по сравнению с такими традиционными окислителями, как хлор, пероксид водорода, гипохлорит натрия и др. Естественно, что снижение затрат может быть достигнуто как за счет усовершенствования и разработки новых технологий получения ферратов [1, 4], так и при использовании более дешевых реагентов

для синтеза, в частности различных производственных отходов. Последний путь представляется весьма многообещающим, и именно ему в последнее время уделяется повышенное внимание [5–8]. Однако, при этом необходимо учитывать, что если концентрация сопутствующих примесей, например, соединений тяжелых металлов, в исходном сырье завышена, то и целевой продукт может быть также загрязнен их производными.

Представленная статья посвящена изучению особенностей получения ферратов(VI) в присутствии примесей, содержащихся в исходном сырье.

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Несмотря на большое число публикаций, посвященных теоретическим и прикладным аспектам

получения ферратов, в литературных источниках практически отсутствуют сведения о роли соединенных примесных элементов, которые могут оказывать влияние как на технологические показатели процесса синтеза, так и на свойства и качество целевого продукта. Одним из таких элементов является хром, концентрация которого в исходных железосодержащих материалах, традиционно применяемых для получения ферратов, как правило, невелика и не превышает сотых или десятых долей процента. Однако, в некоторых случаях, как было упомянуто выше, для уменьшения себестоимости процесса синтеза при использовании технических веществ или некоторых видов отходов (металлический лом, соли и соединения железа из отработанных травильных растворов, гальванических стоков и др.) она может увеличиваться на один-два порядка [5–7]. В [1] сообщается, что хром при электролизе в течение часа из сталей не переходит в раствор. Однако, синтез ферратов длится обычно несколько часов, поэтому такое утверждение требует экспериментальной проверки. Как показано в работе [6], при получении ферратов комбинированным способом наличие на стальных поверхностях хромовых гальванопокрытий, которые предварительно не удалялись, неизбежно приводит к загрязнению электролита хроматами. Можно предположить, что и в случае классических химических способов примеси соединений Cr (оксиды, гидроксиды, различные соли и др.), контактирующие в процессе синтеза с такими сильными окислителями, как  $O_3$ ,  $ClO^-$ ,  $Na_2O_2$ ,  $FeO_4^{2-}$ ,  $Cl_2$  и т. п. также будут окисляться до  $CrO_4^{2-}$  в щелочной среде, что может вызвать загрязнение целевого продукта соединениями Cr(VI). Ввиду высокой токсичности хроматов, последнее обстоятельство является крайне нежелательным, поскольку одним из перспективных применений ферратов является использование их в экологических целях, в частности для очистки питьевой воды [1]. Поэтому недостаточно изученные вопросы загрязнения целевых продуктов синтеза ферратов соединениями хрома и актуальность предотвращения этого негативного явления обуславливают проведение дополнительных исследований в этом направлении.

### 3. Цель и задачи исследований

Целью данной работы было установить особенности процессов получения ферратов(VI) щелочных металлов, обусловленных влиянием примесных соединений хрома, присутствующих в исходном железосодержащем сырье.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- установить причины и пути возможного загрязнения ферратов хроматами, образующимися при контакте различных соединений хрома с сильными окислителями в щелочной среде;
- изучить влияние анионов  $CrO_4^{2-}$  на свойства и эффективность синтеза ферратов щелочных металлов;
- предложить технологические решения для минимизации включения соединений хрома(VI) в целевой продукт.

## 4. Материалы и методы исследования влияния соединений хрома на свойства и синтез ферратов

### 4. 1. Материалы и вещества, применяемые для синтеза ферратов в присутствии соединений хрома

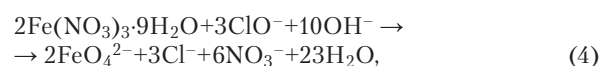
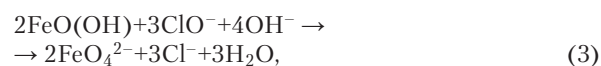
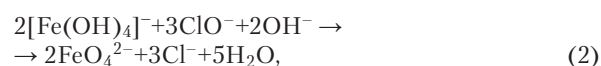
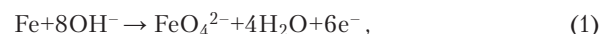
Исходным железосодержащим сырьем для получения ферратов были следующие вещества:  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  (х.ч.),  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (ч.д.а.),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (х.ч.). Для исследований применяли также:  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  (х.ч.),  $CrCl_3 \cdot 9H_2O$  (ч.д.а.),  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (х.ч.),  $Cr_2O_3$  (х.ч.), синтезированные гидроксид хрома(III) и раствор гексагидроксохромата(III) натрия  $Na_3[Cr(OH)_6]$ . Для получения модельных и стандартных растворов хромата использовали  $K_2CrO_4$  (х.ч.) и  $Na_2CrO_4$  (х.ч.). В качестве окислителей применяли щелочные растворы гипохлорита (марка А) и синтезированного феррата натрия [1, 6].

Для комбинированного способа синтеза ферратов использовали аноды, изготовленные из стандартных образцов различных марок сталей и чугунов с известным содержанием хрома.

Для приготовления щелочных растворов применяли кристаллические гидроксиды натрия и калия квалификации не ниже х.ч. и воду, прошедшую две стадии дистилляции.

### 4. 2. Способы получения ферратов щелочных металлов

Производные Fe(VI) в виде щелочных ферратсодержащих растворов и кристаллических ферратов синтезировали в соответствии с рекомендациями, изложенными в [1, 6, 8]: путем транспассивного растворения различных ферросплавов в щелочной среде (1); окислением в щелочной среде гипохлоритом (2,3) гидроксокомплексов железа(III), а также суспензии гидроксида Fe(III) и кристаллогидратов солей (4). Ниже приводятся основные уравнения химических реакций, лежащих в основе этих способов:



### 4. 3. Анализ синтезированных индивидуальных ферратов, хроматов и их смесей

Концентрацию феррат-ионов в растворе определяли путем прямого потенциометрического титрования пробы, содержащей соединения Fe(VI), пользуясь специально разработанной методикой, подробно описанной в [9]. Следует заметить, что присутствие в растворе хроматов при этом не мешает проведению анализа.

Определение хромат(VI)-аниона в концентрированных растворах гидроксидов щелочных метал-

Таблица 1

Термодинамические характеристики реакций образования хроматов(VI)

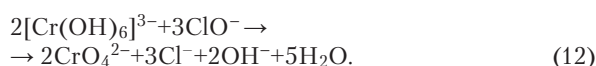
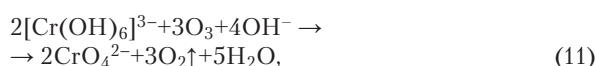
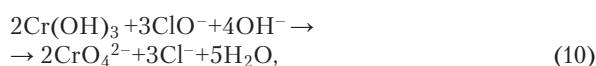
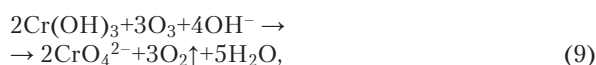
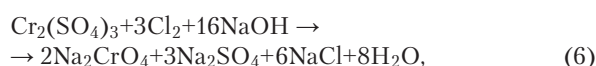
Термодинамические характеристики	№ реакции				
	6	7	8	9	10
$\Delta G_{298}^0$ , кДж	-1413,9	-442,5	-221,2	-461,4	-257,2
$\ln K^0$	570,7	178,6	89,3	186,2	103,8

лов и в кристаллических ферратах было основано на фотометрической методике [10], рекомендованной для применения в слабощелочной среде. Фотометрические измерения проводили на спектрофотометре Spescord M40 в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно щелочных растворов, содержащих такое же количество NaOH или KOH, что и в анализируемых растворах.

## 5. Результаты исследований по установлению особенностей синтеза ферратов(VI) в присутствии соединений хрома

### 5.1. Изучение теоретической возможности образования хроматов(VI) из примесей соединений хрома в железосодержащем исходном сырье

Ниже представлены уравнения химических реакций некоторых окислителей, традиционно применяющихся для синтеза ферратов, с различными соединениями хрома, которые наиболее часто встречаются в железосодержащем сырье в качестве технологических примесей:



Можно полагать, что эти реакции протекают при синтезе ферратов путем твердофазного окисления хлором или пероксидом натрия (6), (7), жидкофазного окисления гипохлоритом или озоном (8)–(12), в результате чего образуются соответственно кристаллические ферраты или ферратные растворы. О термодинамической вероятности осуществления этих реакций и полноте окисления соединений хрома в хроматы(VI) судили по значениям изменения стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$ ) и величин стандартной константы равновесия ( $K^0$ ), рассчитанных по стандартным значениям теплот образования  $\Delta H_{298}^0$ ,  $f$  и энтропий  $S_{298}^0$  для веществ, входящих в уравнения соответствующих реакций (6)–(10):

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0, \quad (13)$$

$$K^0 = \exp(-\Delta G_{298}^0 / RT). \quad (14)$$

Результаты расчетов по этим уравнениям представлены в табл. 1.

### 5.2. Определение хроматов(VI) в присутствии ферратов(VI)

На рис. 1, представлены спектральные характеристики хроматов и ферратов в индивидуальных растворах, на основании которых осуществляли мониторинг накопления хроматов в системе в ходе синтеза ферратов. Было установлено, что в весьма концентрированных растворах гидроксидов щелочных металлов (10–16 М  $\text{OH}^-$ ), соблюдается линейная зависимость между содержанием  $\text{CrO}_4^{2-}$  и оптической плотностью  $A$ , что согласуется с литературными данными [10], полученными в 0,05 М KOH.

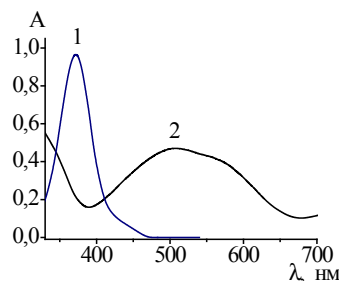


Рис. 1. Электронные спектры поглощения оксоанионов в 14,2 М  $\text{OH}^-$ : 1 –  $2,01 \times 10^{-4}$  М  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 2 –  $4,57 \times 10^{-4}$  М  $\text{FeO}_4^{2-}$

Концентрацию оксоанионов при их взаимном присутствии в растворе вычисляли с помощью уравнения Бугера–Ламберта–Бера для бинарных смесей:

$$\Sigma A = A_1 + A_2 = \varepsilon(\text{FeO}_4^{2-}) \cdot C(\text{FeO}_4^{2-}) + \varepsilon(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-}). \quad (15)$$

### 5.3. Кинетические закономерности окисления соединений хрома

Как показали проведенные эксперименты, многие из предполагаемых реакций с участием хромсодержащих веществ действительно имеют место в условиях, идентичных реальному синтезу ферратов. О кинетике и полноте превращения соединений хрома в хроматы можно судить по данным представленным на рис. 2.

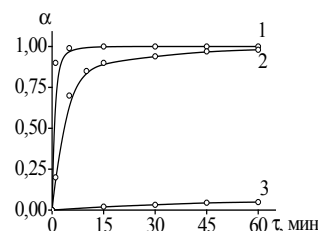


Рис. 2. Зависимость степени превращения  $\alpha$  соединений Cr(III) в Cr(VI) при окислении избытком  $\text{ClO}^-$  в 14,2 М NaOH от времени  $\tau$ : 1 –  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ , 2 –  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , 3 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

### 5. 4. Влияние хроматов на кинетику разложения ферратов в щелочной среде

Известно, что водные растворы ферратов, ввиду высокой реакционной способности аниона  $FeO_4^{2-}$  склонны к самопроизвольному разложению:



и под влиянием примесей соединений тяжелых металлов (никеля, кобальта, марганца и др.) этот процесс может существенно ускоряться [1, 4]. Как показано выше, при синтезе ферратов кроме целевого продукта в системе присутствует некоторое количество хроматов, перешедших в раствор в ходе побочных реакций (8)–(12). Поэтому представляло интерес изучить влияние  $CrO_4^{2-}$  на устойчивость ферратов, поскольку ранее такие эксперименты не проводились. Было исследовано влияние хроматов на кинетику разложения ферратсодержащих щелочных растворов, протекающего на свету и в темноте (рис. 3).

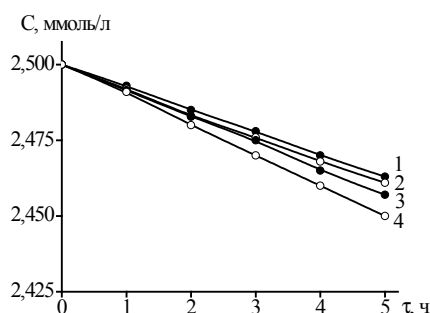


Рис. 3. Изменение концентрации  $FeO_4^{2-}$  во времени в 14,2 М NaOH (1, 2) и в присутствии  $1,1 \cdot 10^{-2}$  М  $CrO_4^{2-}$  (3,4): 1,3 – в темноте, 2,4 – на свету

Влияние примесей хроматов на устойчивость кристаллических ферратов при длительном хранении в защищенном от света месте без доступа воздуха над  $P_2O_5$  представлено в табл. 2.

Таблица 2

Влияние примеси Cr(VI) на степень разложения α кристаллов  $K_2FeO_4$  при длительном хранении (τ=3 мес)

№	ω(Cr(VI), %)	α, %
1	0	4,9
2	0,31	5,3
3	0,63	5,9
4	0,90	7,1

### 5. 5. Растворимость хроматов и ферратов в некоторых растворителях

В технологиях получения кристаллических ферратов после проведения реакции (5) применяют очистку образовавшегося осадка, в основном, от хлоридов путем перекристаллизации в растворах гидроксида калия и от гидроксидов в спиртах. Было установлено, что хромат имеет лучшую, чем феррат растворимость во многих растворителях. Так найдено, что в 13 М KOH при 0 °C растворяется 4,3 г/л  $K_2CrO_4$  и 0,8 г/л  $K_2FeO_4$ . В абсолютном метаноле при 15 °C концентрация хромата достигает 0,4 г/л, а феррат в этих условиях практически нерастворим.

### 5. 6. Влияние примесей соединений хрома на выход целевого продукта

Очевидно, что выход целевого продукта является одним из главных показателей любой химической технологии, поэтому в данном контексте было исследовано влияние соединений хрома на выход ферратов в ходе получения производных Fe(VI) двумя наиболее распространенными способами. Сырье для гипохлоритного метода (химический способ) получения ферратов представляло собой модельные смеси на основе солей железа сульфатов, хлоридов и нитратов в качестве основного компонента с переменным содержанием (1,0–5,0 % Cr) примесей соответствующих солей хрома. Обобщенные результаты синтезов приведены на (рис. 4).

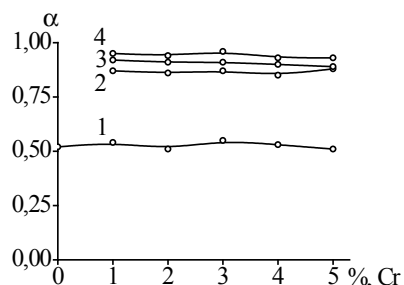


Рис. 4. Степень превращения α железа(III) в  $FeO_4^{2-}$  (1) и хрома(III) в  $CrO_4^{2-}$  (2 – 4) в ходе окисления гипохлоритом для модельных смесей:  
1, 4 –  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O - Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ;  
2 –  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O - Cr_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ;  
3 –  $FeCl_3 \cdot 6H_2O - CrCl_3 \cdot 9H_2O$

Результаты по транспассивному растворению (комбинированный способ) реальных электродных материалов с различным содержанием хрома в щелочной среде приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения выхода по току Вт феррата и хромата, полученных при транспассивном растворении в 14,3 М NaOH для некоторых видов сырья

№	Исходные образцы	ω(Cr), %	Вт( $FeO_4^{2-}$ ), %	Вт( $CrO_4^{2-}$ ), %
1	Сталь низкоуглеродистая	0,032	44,1	0,0
2	Чугун коксовый передельный	0,086	34,3	0,0
3	Чугун передельный мартеновский	0,137	39,2	0,0
4	Сталь низколегированная	0,143	42,1	0,0
5	Сталь хромистая	0,816	31,9	1,5
6	Чугун литейный	2,83	21,3	4,2
7	Сталь высоколегированная	12,4	3,8	7,9

Примечание: плотность тока 60 А/м<sup>2</sup>, τ=2 ч, T=298 К

Интересно отметить, что четкой зависимости между содержанием хрома и выходом по току  $CrO_4^{2-}$  не прослеживается. Вероятно, это обусловлено различными формами существования хрома в исходном сырье.

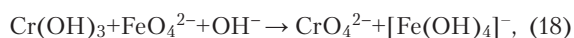
## 6. Обсуждение результатов исследования о влиянии соединений хрома на синтез и свойства ферратов

Как следует из расчетов, приведенных в табл. 1 все рассмотренные реакции термодинамически возможны ( $\Delta G^0 < 0$ ) и их равновесие должно быть существенно сдвинуто в сторону продуктов реакции, на что указывают высокие значения  $K^0$ .

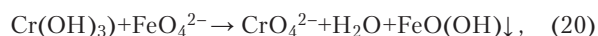
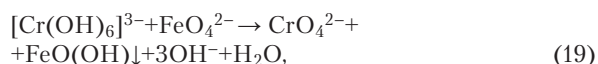
Справедливость этих выводов была подтверждена в ходе кинетических экспериментов при изучении зависимости степени превращения для процесса  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$  от времени для многих реакций (например, 8, 10, 12). Как и следовало ожидать, достаточно быстро происходит гомогенное и гетерогенное окисление в концентрированных щелочных растворах гипохлоритом гидроксокомплексов  $\text{Cr(III)}$  – анионов гексагидроксохромата(III) (12) и свежесажженного гидроксида хрома (10) (рис. 2). Причем в результате этих реакций зафиксирован количественный переход  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$ . С заметно меньшей скоростью происходит накопление хромата при окислении оксида хрома(III) (8), которое все же увеличивается при повышении температуры и интенсивности перемешивания. Полученные результаты согласуются с данными работы [11], в которой исследовано окислительное выщелачивание хрома из хромитной руды.

При добавлении кристаллических индивидуальных солей хрома (сульфатов, хлоридов и нитратов) и их смесей с соответствующими солями железа(III) в щелочной гипохлоритный раствор, также зафиксированы достаточно высокие значения  $\alpha(\text{CrO}_4^{2-})$ , причем степень превращения в хроматы возрастает в следующем ряду анионов:  $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$  (рис. 4).

Изученные соединения  $\text{Cr(III)}$  реагируют с ферратами с образованием хроматов. По аналогии с гипохлоритом достаточно быстро и полно протекают реакции с участием  $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$  и  $\text{Cr(OH)}_3$ :



снижая при этом эффективную концентрацию соединений  $\text{Fe(VI)}$ . Также установлено, что если содержание примесей хрома(III) больше, чем  $6 \cdot 10^{-3}$  М, то окисление сопровождается выпадением мелкодисперсных осадков  $\text{FeO(OH)}$ :



появление которых ускоряет разложение ферратов.

Важно отметить, что образовавшиеся хроматы на стабильность ферратов не оказывают такого негативного влияния, как соединения  $\text{Cr(III)}$ . Выявлено, что кинетика разложения щелочных растворов феррата натрия практически не изменяется при небольшой концентрации  $\text{CrO}_4^{2-}$  в системе. Вместе с тем, с ростом содержания хроматов скорость реакции (16) значительно увеличивается, причем этот эффект усиливается, если растворы подвергаются воздействию

света (рис. 3). Для твердых ферратов также выявлено каталитическое действие хроматов (табл. 2): так, например, зафиксировано, что образец содержащий 95,3 %  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  и 0,9 %  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  разложился за 3 месяца хранения на ~45 % больше, чем аналогичный, не содержащий примеси  $\text{Cr(VI)}$ . Поэтому обнаруженные явления должны учитываться при длительном хранении кристаллических ферратов и их растворов, поскольку, как показано выше, стабильность их в присутствии соединений  $\text{Cr(VI)}$  уменьшается.

Судя по данным, представленным на рис. 4, можно утверждать, что заметного влияния примесей солей хрома на выход целевого продукта при гипохлоритном способе производства ферратов из твердых солей для изученных условий (модельные смеси с содержанием 1–5 %  $\text{Cr}$ ) не наблюдается. Тем не менее, негативным является тот факт, что 87–95 % хрома(III) достаточно быстро переходит в раствор в виде хроматов. Кроме того, надо учитывать, что присутствие в ощутимых количествах  $\text{Cr(III)}$  в исходном сырье снижает концентрацию окислителей за счет протекания побочных реакций (8, 10, 12, 17–20).

Анализируя результаты исследований табл. 3 по транспассивному электрохимическому растворению, однозначных выводов о влиянии соединений хрома (образцы 1–4), если последний содержится в виде технологической примеси и его содержание не превышает ~0,15 %, на эффективность синтеза сделать нельзя. Очевидно, что при этом должны учитываться и другие факторы (структура металла, содержание других сопутствующих элементов и др.). Однако, как можно видеть хром при этом не переходит в ферратный раствор, что является наиболее важным выводом для рассматриваемых вопросов. Вероятно, что в этом случае он содержится в виде неэлектропроводного оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и в электрохимических превращениях участия не принимает. Напротив, если хром является легирующим компонентом (образцы 5–7) и его содержание превышает 0,8 %, то его переход в хроматы уже явно прослеживается. Причем соблюдается интересная зависимость с увеличением содержания хрома растет выход по току хроматов и одновременно падает Вт ферратов. Поэтому применение сталей и чугунов с  $\omega_{\text{Cr}} > 0,8$  % и, особенно, высоколегированных хромом ферросплавов, содержащих  $\text{Cr}$  в виде электропроводящих компонентов (карбидов и не окисленного  $\text{Cr}$ ), способных к электрохимическому растворению в щелочной среде с образованием хроматов, является недопустимым.

Учитывая области применения ферратов, присутствие хроматов в ферратах является нежелательным фактом, поэтому необходимо предпринимать меры для минимизации перехода соединений хрома в продукты синтеза в виде хроматов. Очевидно, что для различных способов получения соединений  $\text{Fe(VI)}$  технологические решения этой проблемы могут отличаться. Однако, общей рекомендацией для всех случаев является рациональный выбор железосодержащего сырья с минимальным содержанием соединений хрома. Как показали проведенные эксперименты, для комбинированного способа эти вопросы решаются наиболее просто – исходные марки чугунов и сталей должны иметь минимальное количество включений карбидов и не окисленного хрома. Вторичное сырье должно

быть тщательно отсортировано (хромистые чугуны, легированные хромом стали, феррохром различных марок из передела исключаются вовсе), а гальванические хромовые покрытия в начале технологического цикла подлежат обязательному удалению с поверхности вторичного сырья, которое будет использоваться в качестве электродного материала [6].

Для химических способов, реализуемых в жидкой фазе, ситуация несколько сложнее, поскольку в ходе процесса зачастую большинство хромсодержащих примесей переходят в раствор в виде хромат-аниона, и на последующих стадиях синтеза загрязняют также и кристаллические ферраты.

Однако и в этом случае можно достичь существенного снижения концентрации Cr(VI) в системе, а в некоторых случаях и полного удаления из нее хроматов. Несмотря на близость строения и некоторых свойств изучаемых оксоанионов, в их поведении есть все же определенные различия и предлагаемый технологический прием основан на разной растворимости ферратов и хроматов калия. Как было установлено,  $K_2CrO_4$  по сравнению с  $K_2FeO_4$  лучше растворим в неорганических и органических растворителях. Поэтому с увеличением числа перекристаллизаций в растворе гидроксида калия постепенно снижается содержание хрома(VI) в конечном продукте. Было также доказано, что достаточно двух-трех последовательных экстракций метанолом, чтобы целевой продукт (с учетом двух перекристаллизаций в растворе KOH) стал полностью свободным от хроматов. Поэтому для получения высокочистых кристаллических ферратов, не содержащих соединений Cr(VI), можно рекомендовать включение в технологический цикл обязательной стадии спиртовой экстракции. Рекомендуемые процедуры перекристаллизации и экстракции находятся в согласии с данными работ [12–14].

В дальнейшем, чтобы упростить процесс получения кристаллических ферратов, свободных от соединений Cr(VI), химическим способом предполагается

детально изучить применимость процедуры предварительного дробного осаждения гидроксида железа для отделения его от примесей хрома с целью исключения контакта соединений Cr(III) с окислителем, предотвращая тем самым образование хроматов в системе. Результаты этих исследований будут изложены позже.

## 7. Выводы

1. С помощью термодинамического анализа показано, что все рассмотренные соединения хрома(III), входящие в состав железосодержащего сырья в виде примесей, при синтезе ферратов должны окисляться до хроматов, причем, учитывая условия синтеза и избыток в системе окислителя, переход Cr(III)→Cr(VI) должен быть количественным. Быстрый и полный переход был зафиксирован экспериментально для свежеосажденного гидроксида хрома и гидроксокомплексов хрома(III).

2. Установлено, что в ходе транспассивного электрохимического растворения с повышением содержания хрома в анодном материале > 0,8 % наблюдается уменьшение выхода целевого продукта. Вместе с тем обнаружено, что наличие аниона  $CrO_4^{2-}$  в ферратных растворах несколько ускоряет их разложение, причем этот эффект на свету проявляется сильнее. Показано, что при длительном хранении кристаллических ферратов в присутствии хроматов степень разложения также возрастает.

3. Для предотвращения загрязнения синтезированных ферратов соединениями Cr(VI) были предложены технологические решения, суть которых сводится к рациональному подбору, сортировке и обработке исходного сырья, а также обязательному включению в технологический цикл нескольких стадий перекристаллизации и экстракции в неорганических и органических растворителях.

## Литература

1. Sharma, V. K. Ferrates: Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment [Text] / V.K. Sharma. – ACS Symposium Series, 2008. – 524 p. doi: 10.1021/bk-2008-0985
2. Gan, W. Investigation of disinfection byproducts formation in ferrate(VI) pre-oxidation of NOM and its model compounds followed by chlorination [Text] / W. Gan, V. K. Sharma, X. Zhang, La Yang et. al. // Journal of hazardous materials. – 2015. – Vol. 292. – P. 197–204. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.037
3. Farmand, M. Super-iron nanoparticles with facile cathodic transfer [Text] / M. Farmand, D. Jiang, B. Wang, S. Ghosh et al. // Electrochemistry communications. – 2011. – Vol. 13, Issue 9. – P. 909–912. doi: 10.1016/j.elecom.2011.03.039
4. Головки, Д. А. Усовершенствование технологии получения ферратов щелочных металлов [Текст] / Д. А. Головки, Е. А. Белянская, И. Д. Головки // Наукові праці ОНАХТ. – 2012. – Вип. 41, Т. 2. – С. 211–215.
5. Kanari, N. Utilization of a waste from titanium oxide industry for the synthesis of sodium ferrate by gas–solid reactions [Text] / N. Kanari, I. Filippova, F. Diot et al. // Thermochimica Acta. – 2014. – Vol. 575. – P. 219–225. doi: 10.1016/j.tca.2013.11.008
6. Головки, Д. А. Особенности электрохимического получения растворов феррата(VI) натрия из вторичного сырья [Текст] / Д. А. Головки // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – С. 26–33.
7. Cici, M. Production of some coagulant materials from galvanizing workshop waste [Text] / M. Cici, Y. Cuci // Waste Management. – 1998. – Vol. 17, Issue 7. – P. 407–410. doi: 10.1016/S0956-053X(97)10001-0
8. He, W. The rapid electrochemical preparation of dissolved ferrate(VI): Effects of various operating parameters [Text] / W. He, J. Wang, C. Yang et al. // Electrochimica Acta. – 2006. – Vol. 51, Issue 10. – P. 1967–1973. doi: 10.1016/j.electacta.2005.03.077
9. Golovko, D. A. A simple potentiometric titration to determine concentration of ferrate(VI) in strong alkaline solutions [Text] / D. A. Golovko, V. K. Sharma, V. I. Suprunovich et al. // Analytical letters. – 2011. – Vol. 44, Issue 7. – P. 1333–1340. doi: 10.1080/00032719.2010.511748

10. Лаврухина, А. К. Аналитическая химия хрома [Текст] / А. К. Лаврухина, Л. В. Юкина. – М.: Наука, 1979. – 220 с.
11. Wang, Zh. Electrochemical enhanced oxidative decomposition of chromite ore in highly concentrated KOH solution [Text] / Zh. Wang, Hao Du, Sh. Wang, Sh. Zheng et al. // Mineral engineering. – 2014. – Vol. 57. – P. 16–24. doi: 10.1016/j.mineng.2013.12.009
12. Li, C. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate [Text] / C. Li, X. Z. Li, N. Graham // Chemosphere. – 2005. – Vol. 61, Issue 4. – P. 537–543. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.02.027
13. Delaude, L. A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate (VI) [Text] / L. Delaude, P. Laszlo // Journal of organic chemistry. – 1996. – Vol. 61, Issue 18. – P. 6360–6370. doi: 10.1021/jo960633p
14. Tiwari, D. Ferrate(VI): A green chemical for the the oxidation of cyanide in aqueous/waste solutions [Text] / D. Tiwari, H.-Uk Kim, B.-J. Choi, S.-M. Lee et. al. // Journal of environmental sciences and health, part A. – 2007. – Vol. 42, Issue 6. – P. 803–810. doi: 10.1080/10934520701304674

*Запропонована і апробована схема отримання металовуглецевих матеріалів (МВМ) методом термокаталітичного розкладання CO на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – каталізаторах. Очищення МВМ від каталізатора реалізовано шляхом відновлення оксиду заліза (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до заліза з подальшим утворенням Fe(CO)<sub>5</sub> та видаленням пентакарбонілу заліза через парову фазу. Видалення аморфного вуглецю проведено селективною газифікацією в середовищі CO<sub>2</sub> при температурі 843 К*

*Ключові слова: термокаталітичний розпад, аморфний вуглець, залізовмісний каталізатор, селективне окислення, діоксид вуглецю*

*Предложена и апробирована схема получения металлоуглеродных материалов (МУМ) методом термокаталитического разложения CO на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – катализаторах. Очистка МУМ от катализатора реализована путем восстановления оксида железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до железа с последующим образованием Fe(CO)<sub>5</sub> и удалением пентакарбонила железа через паровую фазу. Удаление аморфного углерода проведено селективной газификацией в среде CO<sub>2</sub> при температуре 843 К*

*Ключевые слова: термокаталитическое разложение, аморфный углерод, железосодержащий катализатор, селективное окисление, диоксид углерода*

УДК 620.22

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.42183

# УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИСПРОПОРЦИО- НИРОВАНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

И. Ю. Кулиш

Аспирант\*

E-mail: ku-ku1987@mail.ru

В. А. Скачков

Кандидат технических наук, доцент\*

E-mail: skachkov.48@mail.ru

О. Р. Беренная

Кандидат технических наук, доцент\*

E-mail: berolgar@ukr.net

Н. Ф. Колесник

Доктор технических наук, доцент\*

E-mail: nikko142@mail.ru

\*Кафедра черной металлургии

Запорожская государственная инженерная академия  
пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006

## 1. Введение

Металлоуглеродные материалы (МУМ) интенсивно изучаются во всех передовых, технологически развитых странах. Применение таких материалов обеспечивает перспективы в развитии микроэлектроники, медицины, материаловедения и процессов катализа.

МУМ синтезируются по трем основным процессам – осаждение из паровой фазы графита, разложение

карбидов металлов, химическое осаждение из газовой фазы углеводородов [1].

Синтезированные МУМ содержат катализаторы, аморфный углерод и структурированный углерод в виде волокнистых образований – углеродных нанотрубок (УНТ). В процессе синтеза МУМ достаточно исследованы [1–4]. Однако получение из МУМ высококачественных УНТ представляет сложную проблему и предполагает поиск новых методов и технологических схем.