

MILAN I. ČEKEREVAC  
LJILJANA N.  
NIKOLIĆ-BUJANOVIĆ  
MILOŠ V. SIMIČIĆ

IHIS, Naučno-tehnološki park  
„Zemun“, Istraživačko razvojni  
centar, Beograd

NAUČNI RAD

UDK 546.726:544.653.2:669.127.3

DOI: 10.2298/HEMIND0905387C

## ISTRAŽIVANJE ELEKTROHEMIJSKOG POSTUPKA SINTEZE FERATA Deo 1. Elektrohemijsko ponašanje gvožđa i nekih njegovih legura u koncentrovanim alkalnim rastvorima

*Radi izbora pogodnog anodnog materijala za razvoj postupka elektrohemijskog dobijanja alkalnog rastvora ferata(VI), ispitivano je elektrohemijsko ponašanje gvožđa i nekih njegovih legura u jako alkalnom rastvoru, a posebno ponašanje u oblasti potencijala transpasivnog rastvaranja. Oblast elektrodnog potencijala elektrohemijskog dobijanja ferata određena je setom potenciodinamičkih i impulsnih potenciostatskih i galvanostatskih merenja. Metodom ciklične voltametrije dobijeni su podaci o ponašanju elektroda od odabranih materijala u širokoj oblasti potencijala između reakcije izdvajanja vodonika i reakcije izdvajanja kiseonika, a posebno u oblasti potencijala u kojoj se može očekivati transpasivno rastvaranje gvožđa, odnosno dobijanje ferata(VI). Pokazano je da se pri anodnoj oksidaciji gvožđa i njegovih legura uočavaju bitne razlike u mehanizmu procesa za čisto gvožđe i niskougljenične čelike sa jedne strane, i ferosilicijumske elektročelike sa druge strane. Galvanostatska impulsna ispitivanja su potvrdila višestepenu anodnu oksidaciju gvožđa sve do feratnog(VI) jona. Utvrđeno je da se, zavisno od odabranog anodnog materijala, efikasno dobijanje ferata postupkom anodne oksidacije može očekivati u oblasti koncentracija alkalnog elektrolita između 10 i 15 M pri potencijalima elektrode između 0,55 i 0,75 V prema Hg|HgO elektrodi.*

Prvi opisi ferata, Fe(VI), dati su još početkom osamnaestog veka [1]. Stahl je 1715. godine primetio nestabilno crveno-purpurno jedinjenje dobijeno rastvaranjem u vodi prethodno zagrejana i stopljene mešavine kalijum-nitrata i opiljaka gvožđa [2]. Moeser je 1897. godine prvi detaljno opisao ferat, njegove hemijske osobine kao i načine dobijanja [3]. Tokom dvadesetog veka, a naročito od 1950. godine, raste interes kako za dobijanje, tako i za primenu ferata kao oksidacionog sredstva za mnoge namene, ili u novije vreme kao katodnog materijala za proizvodnju ekološki prihvatljivih baterija [4].

U svetu je do sada objavljeno oko 400 naučnih i primenjenih radova u kojima su razmatrani sinteza ferata, njihove hemijske i fizičke osobine i primena. Najveći broj radova se odnosi na ispitivanje postupaka primene ferata, i u njima je pokazano da se oni mogu veoma korisno upotrebiti kao jaka oksidaciona sredstva u veoma različitim oblastima primena: ekološki bezbedna jedinjenja (oksidansi) u različitim postupcima hemijskih sinteza, jaka dezinfekciona sredstva za uništavanje patogenih organizama, sredstva za koagulaciju i flokulaciju pri tretmanima voda, sredstva za dekontaminaciju otrova hemijskog i biološkog porekla, uklanjanje teških metala iz voda i otpadnih voda, uklanjanje radioaktivnih elemenata iz radioaktivnih otpadnih voda i slično.

Proces sinteze ferata je najviše ispitivan u laboratorijskim uslovima i to pre svega hemijskim postupcima, s obzirom na to da su ferati(VI) najčešće primenjivani kao pogodni oksidacioni reagensi u različitim procesima. Tek poslednjih 10–15 godina javlja se više radova koji se bave problematikom praktičnog dobijanja ferata elektrohemijskim postupkom [4]. Pored toga, u nekoliko laboratorija uspešno je pokazana primena ferata kao materijala za katode u hemijskim izvorima struje, tj. kao materijala za izradu „zelenih ekoloških“ baterija [5].

Generalno postoje tri metoda za sintezu ferata(VI): a) suva oksidacija, zagrevanjem/topljenjem oksida gvožđa u rastopima hidroksida alkalnih metala u prisustvu natrijum-peroksida kao oksidacionog sredstva i uz protok kiseonika; b) mokra oksidacija trovalentnih soli ili oksida gvožđa u jako alkalnim rastvorima upotrebom hlora ili hipohlorita kao oksidacionih sredstava; c) elektrohemijski metod, anodnom oksidacijom gvožđa ili legure gvožđa u koncentrovanim rastvorima alkalnih ili zemnoalkalnih hidroksida.

Relativno skoro, poslednjih desetak godina, započelo se sa praktičnom primenom ferata njihovim generisanjem na mestu primene. U takvim postupcima koriste se vodeni rastvori ferata(VI) dobijeni mokrim ili elektrohemijskim postupkom, u aparaturi postavljenoj na mestu primene, što je i vrlo pogodno u postupcima obrade i prerade voda. Ovakve tehnologije proizvodnje rastvora ferata smanjuju troškovi primene na svega 10% u poređenju sa onim gde se u procesima primenjuje čist ferat u čvrstom stanju proizveden u udaljenim pogonima [6,7].

Elektrohemijski metod dobijanja anodnim rastvaranjem gvožđa i njegovih legura u koncentrovanim al-

Autor za prepisku: Lj. Nikolić-Bujanović, IHIS, Naučno-tehnološki park „Zemun“, Istraživačko razvojni centar, Batajnički put 23, Beograd.

E-pošta: ihis@eunet.rs

Rad primljen: 1. jul 2009.

Rad prihvaćen: 5. oktobar 2009.

kalnim rastvorima ima veliku prednost u odnosu na ostala dva postupka, kako sa aspekta jednostavnosti i bezbednosti samog procesa dobijanja, tako i sa ekološkog. Ovaj metod dobijanja ferata(VI) obezbeđuje ekološki čist proces, jer se izbegava primena jakih oksidacionih sredstava i nastanak štetnih i opasnih sporednih produkata hlora i hlornih jedinjenja [8].

Gvožđe se najčešće u jedinjenjima nalazi u oksidacionim stanjima 2+ i 3+. S obzirom da je gvožđe prelazni elemenat moguće je da nastanu i viša oksidaciona stanja 4+, 5+ i 6+, a teorijski su moguća i valentna stanja sve do 8+. Ta viša valentna stanja obično se javljaju kao kiseonični ili oksid-anjoni gvožđa, nazvani ferati, kod kojih je najstabilnije valentno stanje 6+, ferat Fe(VI) ili  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Feratni(VI) jon ima tamno purpurnu boju slično permanganatnom jonu ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ).

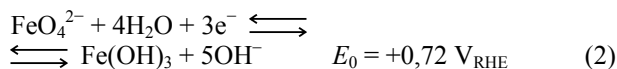
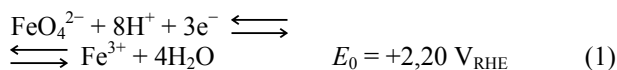
Ferati su u vodenom rastvoru stabilni samo u jako alkalnoj oblasti kada je  $\text{pH} > 10$ , dok se u suvom stanju moraju čuvati u suvoj atmosferi i nepropusnim posudama.

Ferati(VI) u obliku soli alkalnih i zemnoalkalnih metala imaju različitu primenu, a u procesima tretmana voda najčešće se primenjuju u obliku natrijum- i kalijum-ferata(VI). Dok je natrijum-ferat ( $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ,  $M = 165,825$  g/mol) relativno dobro rastvorljiv u jako alkalnim rastvorima, kalijumova so ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ,  $M =$

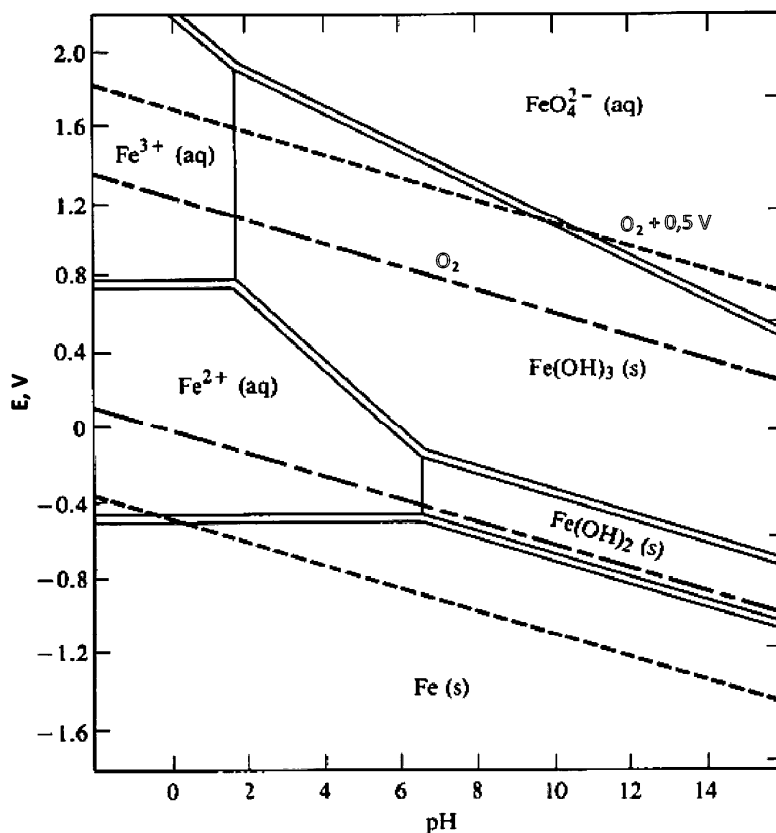
$= 198,041$  g/mol) slabo je rastvorljiva, tako da proizvod rastvorljivosti iznosi 0,02 na 0 °C, a 0,044 na 25 °C. Rastvorljivost kalijum-feratnog jona,  $\text{KFeO}_4^-$ , na 0 °C je stoga manja od  $2,9 \times 10^{-3}$  M.

Oksidaciona moć ferata(VI) posledica je jakog afiniteta gvožđa Fe(6+) za elektrone (uzima 3 elektrona pri prelasku u stabilno 3+ stanje, redoks potencijal u kiselj sredini je +2,2 V) i, posredno, zbog pojave oksidacije vode u neutralnoj i kiselj sredini kada se oslobađa atomski kiseonik.

Reakcije redukcije ferata u kiselj, odnosno alkalnoj sredini, prikazane su jednačinama (1) i (2):



Prema Pourbeovom dijagramu za gvožđe u vodi, slika 1, ne postoji termodinamička mogućnost za efikasno elektrohemijsko dobijanje ferata(VI) u čitavoj oblasti pH vrednosti elektrolita i ravnotežnog potencijala elektrode, pošto je ravnotežni potencijal ferata za nekoliko stotina milivolti pozitivniji od ravnotežnog potencijala kiseonika. Mogućnost elektrohemijske sinteze feratnog anjona postoji samo zahvaljujući prenapetosti izdvajanja kiseonika na gvožđu, koja je u realnim uslovima za oko



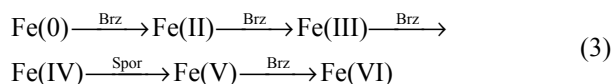
Slika 1. Pourbeov dijagram za gvožđe u vodi.  
Figure 1. Pourbaix diagram for iron in water.

0,5 V viša u odnosu na vrednost ravnotežnog potencijala. Oblast termodinamičke stabilnosti ferata je pri tome relativno uska i proces elektrohemijske transpasivne oksidacije gvožđa, dobijanje ferata(VI), može da se izvodi u strogo kontrolisanim uslovima, kako pH vrednosti elektrolita, tako i potencijala gvozdene elektrode. Prema tome, kao anodu u postupku elektrohemijskog dobijanja ferata(VI) treba izabrati materijal sa povećanom prenapetošću izdvajanja kiseonika, a koji se pri tom može lako oksidisati u transpasivnoj oblasti do ferata(VI).

Relativno malo radova posvećeno je fenomenu transpasivnog anodnog rastvaranja gvožđa u jako alkalnim rastvorima, pri koncentracijama alkalija većim od 5 M [4].

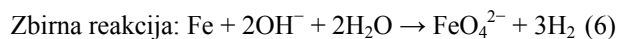
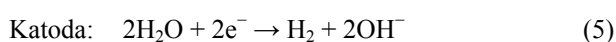
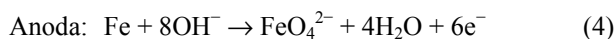
Mogući hemijski i elektrohemijski procesi na anodi tokom anodne pasivacije i transpasivnog rastvaranja su mnogobrojni i put kojim će formiranje ferata(VI) zavisiti od niza faktora, kao što su: hemijski sastav materijala anode (gvožđe i njegove legure), sastav i koncentracija elektrolita, temperatura elektrolita, strujanje elektrolita, naponski i strujni režim izvođenja elektrolize [6–11].

Anodno rastvaranje gvožđa u alkalnim rastvorima odvija se u nekoliko sukcesivnih procesa, pri čemu prvo dolazi do nastajanja različitih fero- i feri-oksida, hidrokksida i oksihidroksida, od kojih su posebno feri-jedinjenja slabo rastvorna i dovode do pasiviranja površine anode. Sa porastom anodnog potencijala nastaju uslovi za nastajanje rastvornih jedinjenja gvožđa višeg valentnog stanja, odnosno do transpasivnog rastvaranja, prema sledećem mehanizmu [6]:



Proces koji određuje brzinu zbirnog procesa nastajanja ferata(VI) jeste reakcija oksidacije Fe(IV) u Fe(V), što je u stvari proces hemijskog razlaganja Fe(IV) jedinjenja na Fe(V) i Fe(III) jedinjenja [6,12]. Prva tri procesa odvijaju se brzo, pri čemu nastaje smeša Fe(III) i Fe(IV) hidratiziranih oksida, koji mogu lako da pređu u slabo aktivan oblik oksida gvožđa (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ili oksihidroksida i tako blokiraju površinu anode, odnosno spreče transpasivno rastvaranje i nastajanje rastvornih ferata Fe(IV) i Fe(V). Zbog toga se uslovi elektrolize i difuzije reaktanata moraju podesiti tako da ne dođe do potpunog blokiranja površine elektrode slabo aktivnim vrstama [9–12].

Osnovni princip pripreme kalijum-ferata elektrohemijskim postupkom sastoji se u anodnom rastvaranju gvožđa u jako alkalnom rastvoru i dat je jednačinama (4–7):



U ovom radu diskutovano je elektrohemijsko ponašanje gvožđa i nekih njegovih legura zbog ispitivanja pre svega uticaja sastava anodnog materijala na mogućnost dobijanja ferata(VI) elektrohemijskim postupkom. U našim budućim radovima biće prekazni rezultati optimizacije elektrohemijskog dobijanja rastvora ferata(VI) i provere efikasnosti primene istih u postupcima tretmana vode za piće i otpadnih voda.

## EKSPERIMENTALNI USLOVI

Sva merenja izvedena su u trodelnoj elektrohemijskoj ćeliji sa odvojenim delovima za radnu, pomoćnu i referentnu elektrodu. Radna elektroda od legura gvožđa je bila u obliku lima geometrijske površine 2 cm<sup>2</sup>, osim one od čistog gvožđa ARMCO koja je bila u obliku valjka iste geometrijske površine. Pomoćna elektroda bila je u obliku mreže od penastog nikla ili lima od nerđajućeg čelika. U svim slučajevima, referentna elektroda je bila Hg|HgO u rastvoru identičnom radnom rastvoru.

Rastvori elektrolita pripremani su od hemikalija za analizu i demineralizovane vode. Hemikalije za analitičku kontrolu postupka bile su kvaliteta za analizu.

U okviru istraživanja primenjivane su sledeće eksperimentalne metode: ciklična voltometrija sa linearno promenljivim potencijalom, impulsna potenciostatska, impulsna galvanostatska.

Rezultati su dobijeni korišćenjem potenciostata – galvanostata PAR EGG povezanim sa računarom sa ugrađenim sistemom za beleženje podataka ED 2000 Elecronic design uz primenu programa LABVIEW za beleženje rezultata merenja.

Za zagrevanje rastvora i mešanje elektrolita korišćena je laboratorijska magnetna mešalica.

Merenje uzoraka i hemikalija za pripremu rastvora obavljeno je na elektronskoj analitičkoj vagi Kern EV150.

Kao materijali za ispitivanje korišćeni su: gvožđe > 99,99% ARMCO, SAD; transformatorski lim M120, Thyssen, Poljska; transformatorski lim H103, Thyssen, Nemačka; nisko ugljenični hladno valjani čelični lim (tabela 1).

## REZULTATI I DISKUSIJA

Oblast elektrodnog potencijala u kojoj je moguće dobijanje ferata postupkom anodnog rastvaranja gvožđa i njegovih legura je relativno uska i zavisi od koncentracije elektrolita i prenapetosti reakcije elektrohemijskog izdvajanja kiseonika na anodi.

Ferati su termodinamički stabilni u jako alkalnim rastvorima, pH > 10, jer je čak i vrednost potencijala

Tabela 1. Hemijski sastav anodnih materijala korišćenih u istraživanjima  
Table 1. Chemical composition of anode materials used in the experiments

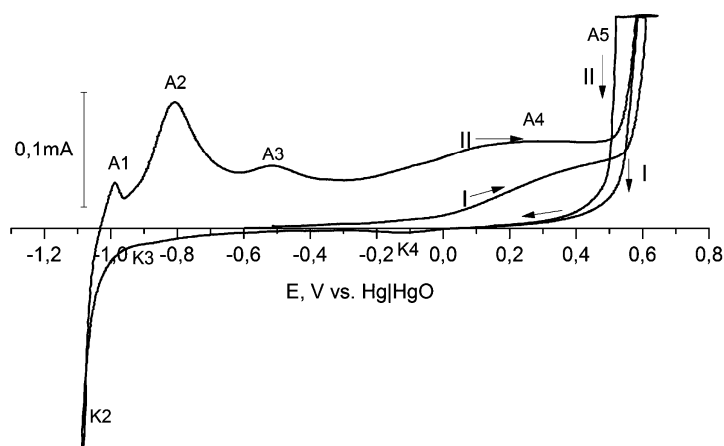
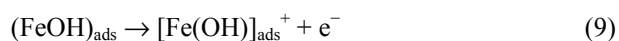
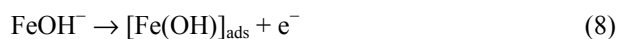
Materijal	Sadržaj elementa, mas%								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Cu	Al
ARMCO gvožđe									
					Fe: 99,99				
Elektro-čelik M120	0,075	3,02	0,10	–	–	0,027	0,006	–	0,035
Elektro-čelik H103	0,054	1,64	0,08	–	–	0,025	0,013	–	0,026
Čelični hladno-valjani lim	0,15	–	0,45	–	–	0,040	0,030	–	0,020

prenapetosti izdvajanja kiseonika negativnija od ravnotežnog potencijala ferata pri pH vrednostima elektrolita manjim od 10, slika 1. Proces anodne oksidacije gvožđa je složen i sastoji se od niza sukcesivnih elektrohemijskih i hemijskih reakcija [9] pa je zato izabran širok opseg potencijala u kome su ispitivane elektrohemijske osobine materijala, između potencijala izdvajanja vodonika i potencijala izdvajanja kiseonika.

Na slikama 2–6 prikazani su ciklični voltamogrami snimljeni u oblasti potencijala između potencijala izdvajanja vodonika i oblasti potencijala koje odgovaraju nas-

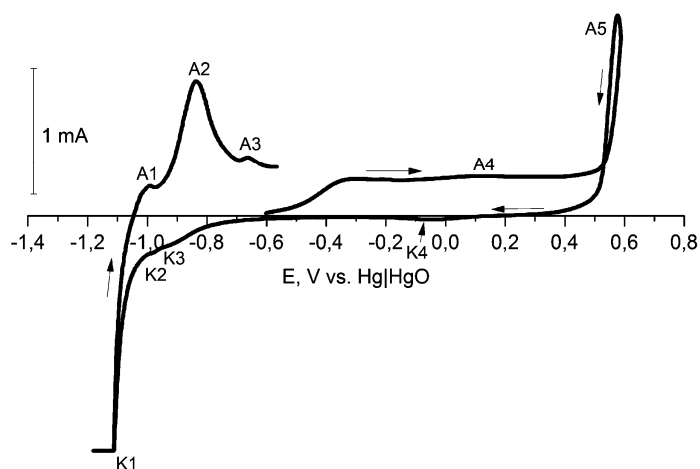
tanku ferata(VI), odnosno izdvajanju kiseonika. Na slikama se jasno uočavaju vrhovi jačina struja koji odgovaraju nizu kompleksnih elektroodnih reakcija u oblasti potencijala između  $-1,2$  V i  $+0,7$  V prema Hg|HgO elektrodi.

Mehanizam nastajanja ferata može da se opiše jednačinama (8–13) [13]:



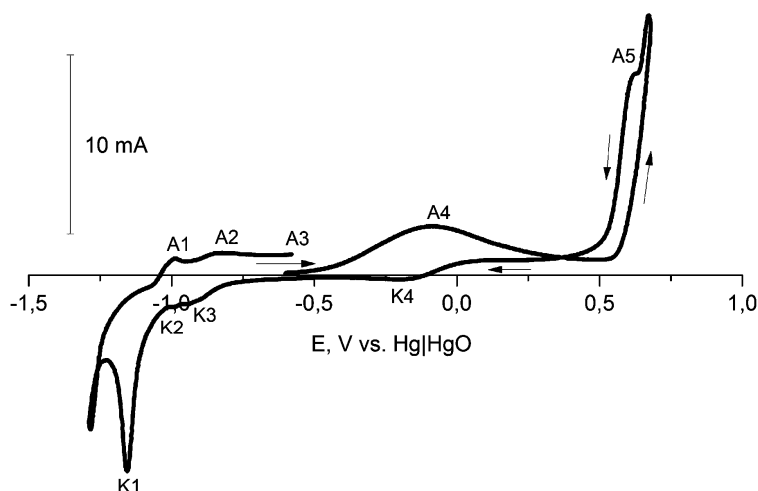
Slika 2. Voltamogram za gvožđe ARMCO u 10 M NaOH + 5 M KOH,  $t = 55$  °C,  $v = 10$  mV s<sup>-1</sup>.

Figure 2. Cyclic voltammogram for iron ARMCO in 10 M NaOH + 5 M KOH,  $t = 55$  °C,  $v = 10$  mV s<sup>-1</sup>.

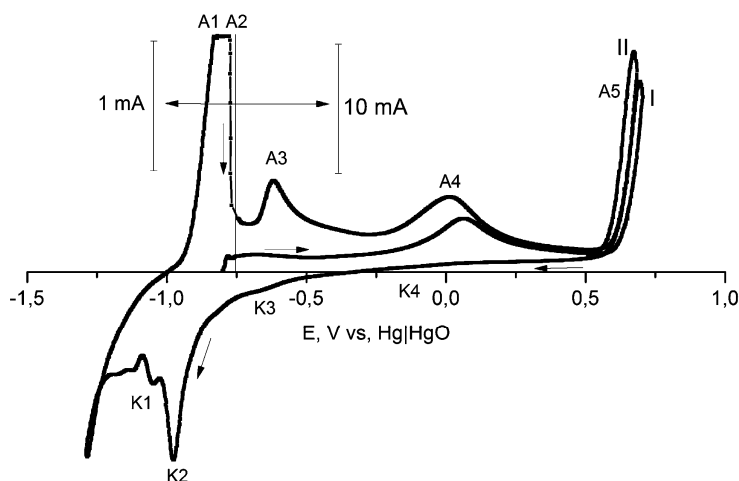


Slika 3. Voltamogram za hladno valjani čelični lim u 14 M NaOH,  $v = 10$  mV s<sup>-1</sup>.

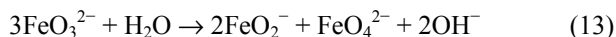
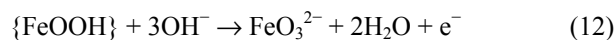
Figure 3. Cyclic voltammogram for cold rolled sheet steel in 14 M NaOH,  $v = 10$  mV s<sup>-1</sup>.



Slika 4. Voltamogram za transformatorski čelik M120-27S, u 10 M NaOH + 5 M KOH,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .  
Figure 4. Cyclic voltammogram for electrical steel M120-27S, in 10 M NaOH + 5 M KOH,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



Slika 5. Voltamogram za transformatorski čelik H103 u 10 M NaOH,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .  
Figure 5. Cyclic voltammogram for electrical steel H103 in 10 M NaOH,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



Pasivni sloj na površini gvožđa sastoji se od više slojeva:



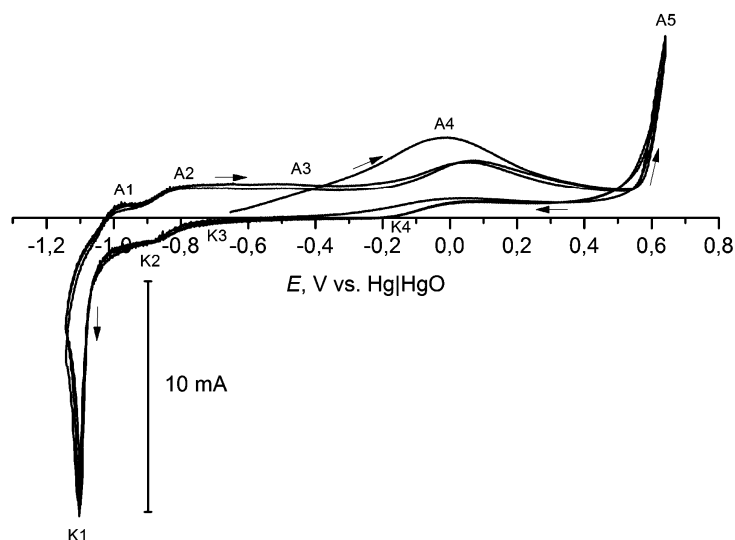
Aktivna gvoždena elektroda podleže pasivaciji u alkalnim rastvorima zbog formiranja spoljašnjeg korozionog sloja, koji se sastoji od  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\delta\text{-FeOOH}$  i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Održavanje konstantnog potencijala u transpasivnoj oblasti dovodi do postepenog smanjenja brzine rastvaranja gvožđa uz povećanje brzine izdvajanja kiseonika pa se prinos ferata(VI) postepeno smanjuje. Zato je veoma bitno da se odgovarajućim režimom izvođenja elektrolize, odabiranjem uslova (sastav elektrolita, tem-

peratura) i izborom odgovarajućeg materijala anode spreče procesi koji vode pasivaciji elektrode.

Vrh A1 ( $-0,98 \text{ V}$ ) odgovara reakciji  $\text{Fe}(0) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})(\text{sln})$ , vrh A2 ( $-0,84 \text{ V}$ ) odgovara reakciji  $\text{Fe}(\text{II})(\text{sln}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II,III})(\text{sln})/\text{Fe}(\text{III})(\text{sln})$ , vrh A3 ( $-0,45 \text{ V}$ ) reakciji  $\text{Fe}(0) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})(\text{sln})$ , vrh A4 ( $0,23 \text{ V}$ )  $\text{Fe}(0) \rightarrow \text{Fe}(\text{VI})(\text{sln})$  i vrh A5 ( $> 0,5 \text{ V}$ ) reakciji  $\text{Fe}(0) \rightarrow \text{Fe}(\text{VI})$  i reakciji izdvajanja kiseonika. Vrhovi K1, K2, K3 i K4 su odgovarajući vrhovi katodnih reakcija jedinjenja nastalih u procesu anodne oksidacije[9,14].

Ravnotežni potencijal elektroda pokazivao je tendenciju da se uspostavlja oko potencijala koji odgovara reakciji A2.

Na slikama 2–6 jasno se uočava razlika u aktivnosti materijala izmerenoj putem intenziteta vrhova jačine struje koji odgovaraju stvaranju i redukciji ferata(VI). Jasno se uočava slaba aktivnost čistog gvožđa na sobnoj temperaturi, a tek zagrevanjem na temperaturu od  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  jasno se može uočiti oblast stvaranja i



Slika 6. Voltamogram za transformatorski čelik M120 u 10M NaOH,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .  
Figure 6. Cyclic voltammogram for electrical steel M120 in 10 M NaOH,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

redukcije ferata kao verovatna posledica stvaranja pasivnog sloja oksida – hidroksida gvožđa na elektrodi koji, sa jedne strane povećavaju prenapetost izdvajanja kiseonika, a sa druge stvaraju uslove za oksidaciju gvožđa u stanje 6+. Nisko ugljenični čelik i elektro-čelik imaju znatno veću aktivnost, koja je posebno izražena kod elektro-čelika, slike 4 i 6.

Treba uočiti jasno izraženu tendenciju da su vrhovi strujnih maksimuma A1 do A3 znatno manje izraženi kod ferosilicijumskih materijala, što bi značilo da su u toj oblasti potencijala takvi materijali znatno manje podložni anodnoj oksidaciji. Nasuprot tome vrh A4 znatno je izraženiji kod ferosilicijumskih materijala u odnosu na čisto gvožđe i nisko-ugljenični čelik, što znači da je iz nekog razloga došlo do naglog povećanja njihove elektrohemijske aktivnosti u toj transpasivnoj oblasti potencijala [14–16]. Moguće je da pri takvim uslovima dolazi do selektivne anodne oksidacije površinski prisutnog silicijuma uz nastanak  $\text{HSiO}_3^-$  ili  $\text{SiO}_3^{2-}$  [17,18] koji u izvesnoj meri može da naruši strukturu pasivnog sloja na elektrodi zbog čega privremeno dolazi do rasta jačine struje. Ipak, potrebno je dodatno ispitivanje za pouzdano tumačenje uticaja prisustva silicijuma na anodno ponašanje elektro-čelika.

Potencijal koji odgovara početku transpasivne oksidacije i rastvaranja gvožđa sličan je za sve odabrane materijale. Potencijal početka nastajanja ferata lako se uočava po promeni boje rastvora u purpurno-ljubičastu karakterističnu za rastvoren ferat(VI), a hemijskom analizom hromitnom metodom potvrđeno je prisustvo ferata(VI). Iako se zapaža velika sličnost između potencijala elektroda koji odgovaraju maksimumima jačine struje i oblika voltamograma, uočena je velika razlika u vrednostima gustine struje odgovarajućih vrhova, i to za oko jedan red veličine veće za anodu od nisko-ugljeničnog hladno-valjanog čelika u odnosu na ARMCO gvožđe,

slike 2 i 3, a za dva reda veličine su odgovarajuće veličine veće za anode od elektro-čelika, slike 4 i 5. To se zapaža i po znatno intenzivnijem bojenju rastvora anolita poteklom od ferata(VI), kada je materijal anoda bio od ferosilicijuma i po količini dobijenog ferata utvrđenoj analitičkim postupkom. Takva razlika može se objasniti znatno većom aktivnosti površine nisko-ugljeničnog čelika i elektro-čelika u datim uslovima u odnosu na površinu ARMCO gvožđa, odnosno većom homogenošću pasivnog sloja formiranog na ARMCO gvožđu, što je posledica homogenog sastava ARMCO gvožđa.

Uočava se jasna razlika u relativnom odnosu intenziteta vrhova jačina struje odgovarajućih anodnih reakcija kada se uporede voltamogrami za čisto ARMCO gvožđe i nisko-ugljenični čelik, slike 2 i 3, sa voltamogramima za elektro-čelike, slike 4 i 5. Kod prve grupe materijala vrhovi A1–A3 jasno su izraženi, dok je vrh A4 vrlo slabo izražen i čak manjeg intenziteta, slike 2 i 3. Suprotno ponašanje zapažamo kod druge grupe materijala, tj. elektro-čelika (slike 4 i 5) gde su vrhovi A1–A3 relativno manje izraženi dok je vrh A4 vrlo jasno izražen i većeg intenziteta. Slična razlika uočava se i kada se posmatraju odgovarajući katodni vrhovi K1–K3, koji su kod elektro-čelika znatno izraženiji i većeg intenziteta.

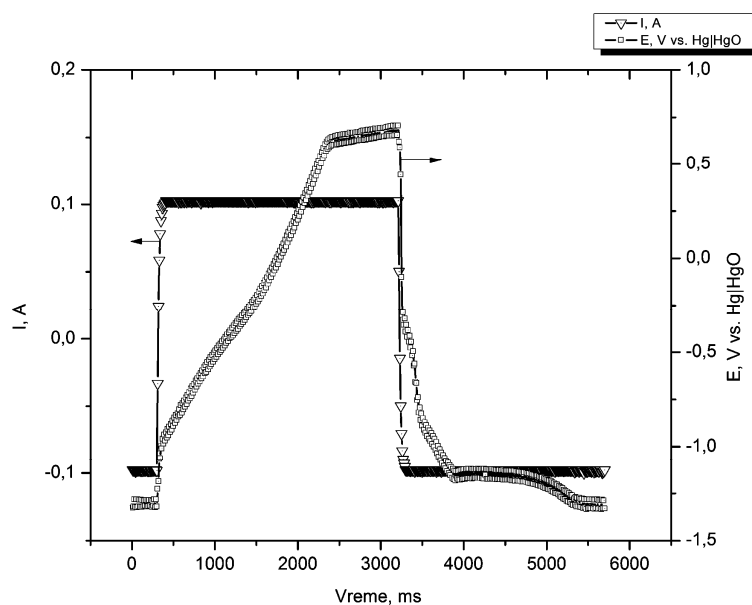
Takva razlika ponašanja ferosilicijumskih legura u odnosu na čisto gvožđe i nisko-ugljenične čelike može da se objasni hemijskim sastavom ferosilicijumskih anoda. Naime, pokazano je da je moguća polimerizacija silikata nastalih anodnim rastvaranjem silicijuma iz ferosilicijuma apsorbovanog na ferioksidhidroksidu, pri čemu se maksimalna adsorpcija dešava pri pH 9,5 ali je moguća i u jako alkalnoj sredini [19]. Ovaj proces moguće je da utiče na održavanje poroznosti pasivnog sloja gvožđa na ferosilicijumu, odnosno sprečavanje blokade površine gvožđa za anodno rastvaranje, a time i suzbija-

nje procesa izdvajanja kiseonika. Tako se može tumačiti pojava izraženog vrha A4 na voltamogramima za ferossilicijumske legure, kao i jasno izražene petlje u oblasti nastajanja ferata(VI).

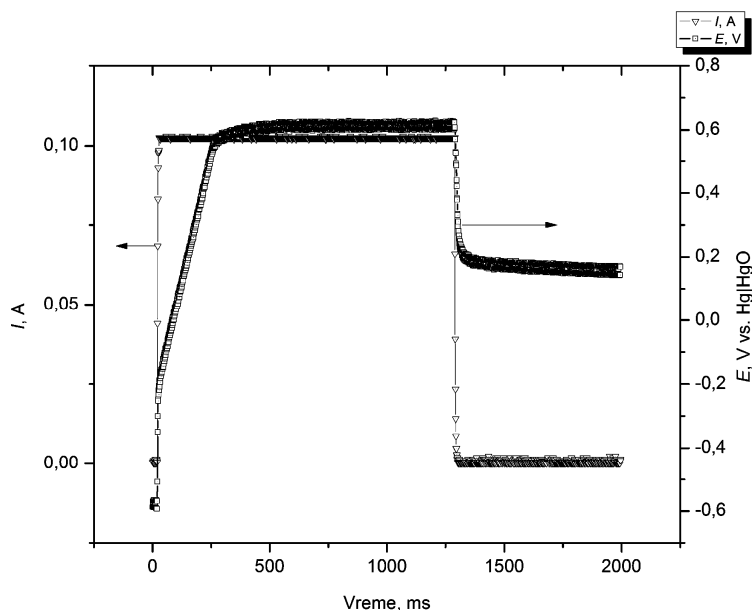
Potvrda elektrohemijškog ponašanja dobijena je u seriji galvanostatskih impulsnih ispitivanja; karakteristični dijagrami prikazani su na slikama 7 i 8, gde se uočavaju platoi potencijala čije vrednosti odgovaraju vrhovima na odgovarajućim cikličnim voltamogramima.

Ovakvo ponašanje može da se objasni razlikom u pretežnom mehanizmu anodne oksidacije na materija-

lima iz posmatrane dve grupe materijala. Kod prve grupe materijala (hemijski čisto gvožđe i nisko-ugljenični čelik) pri anodnoj oksidaciji preovlađuje reakcija formiranja mešovitog oksida Fe(II, III) u čvrstoj fazi, koji je u ravnoteži sa oksidom Fe(III) u pasivnom sloju, dok je manje izražen proces nastajanja Fe(III)<sub>aq</sub> (vrh A4 na slici 1) koji je preovlađujući anodni proces u formiranju pasivirajućeg sloja kod druge grupe materijala (elektro-čelika). Takvo ponašanje ima za posledicu olakšan proces transpasivne oksidacije na elektro-čelicima u odnosu na čisto gvožđe i nisko ugljenične čelike, a zbog lakše



Slika 7. Galvanostatski puls  $-0,1 A \rightarrow 0,1 A \rightarrow -0,1 A$  za transformatorski čelik M 120 u 14 M NaOH.  
Figure 7. Galvanostatic pulse  $-0.1 A \rightarrow 0.1 A \rightarrow -0.1 A$  for electrical steel M120 in 14 M NaOH.



Slika 8. Galvanostatski puls  $0 A \rightarrow 0,1 A \rightarrow 0 A$  za hladno-valjani čelični lim u 14 M NaOH.  
Figure 8. Galvanostatic pulse  $0 A \rightarrow 0.1 A \rightarrow 0 A$  for cold-rolled sheet steel in 14 M NaOH.

oksidacije  $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$  u okside Fe višeg valentnog stanja. Zbog smanjenja prenapetosti reakcije formiranja ferata(IV), koji hemijskom disproporcijacijom daje ferat(VI), prioritet pri višim anodnim potencijalima dobija ta reakcija u odnosu na reakciju izdvajanja kiseonika, a time se povećava i prinos ferata(VI). Potvrda povoljnog uticaja prisustva silicijuma jesu i znatno izraženiji vrhovi K4 na votamogramima za elektročelike, a koji odgovaraju procesu redukcije ferata(VI).

Ovim se može objasniti i podatak da su jačine struja transpasivnog rastvaranja čistog Fe i do dva reda veličine manje u odnosu na njegove legure, a da su zbog pasivacije površine Fe prinosi ferata(VI) isto toliko manji u odnosu na ispitivano ponašanje njegovih legura. Uočena razlika u gustinama struje transpasivnog rastvaranja Fe posledica je sastava same legure. Tako, elektročelik H130 (slika 5) zbog nešto manjeg procenta legirajućih elemenata C i Si pokazuje niže gustine struje stvaranja ferata [5,15].

Na osnovu prikazanih preliminarnih elektrohemijskih ispitivanja i literaturnih podataka [6–17] opredelili smo se da u izbor anodnih materijala za ispitivanja optimizacije postupka elektrohemijske sinteze ferata(VI) uključimo prvenstveno nisko-ugljenične čelike i elektročelike (trafo ili dinamo limove), koji su po sastavu nisko-ugljenični čelici sa sadržajem silicijuma do 6%. Naime, pokazalo se da hemijski sastav anoda bitno utiče na sam mehanizam i kinetiku procesa pasiviranja i transpasivne oksidacije legura gvožđa, odnosno procesa elektrohemijskog formiranja ferata(VI).

## ZAKLJUČAK

Rezultati dobijeni metodom ciklične voltametrije dali su korisne podatke o elektrohemijskom ponašanju hemijski čistog gvožđa, nisko-ugljeničnih čelika i ferosilicijumskih elektročelika pri anodnoj polarizaciji u koncentrovanim rastvorima natrijum- i kalijum-hidroksida. Dobijeni podaci su u saglasnosti sa prihvaćenim mehanizmom anodne oksidacije gvožđa u alkalnoj sredini.

Galvanostatski impulsni metod pružio je potvrdu o sukcesivnim procesima oksidacije gvožđa tokom anodne polarizacije elektrode. Iz dobijenih podataka jasno se uočava trostepeni proces formiranja ferata, dok se u katodnom pulsu uočava prvi stepen redukcije ferata do trovalentnog jedinjenja gvožđa, a zatim dalja redukcija u složene oblike oksida i hidroksida gvožđa mešovitog sastava  $\text{Fe(III)}$  i  $\text{Fe(II)}$ , i konačno do elementarnog gvožđa i procesa izdvajanja vodonika.

Dato je moguće objašnjenje uticaja sastava legura gvožđa na elektrohemijsko ponašanje pri anodnoj polarizaciji i diskutovan mogući uticaj silicijuma u ferosilicijumskim legurama na procese anodne oksidacije.

Na osnovu ovih ispitivanja utvrđeno je da se u zavisnosti od odabranog anodnog materijala efikasno dobijanje ferata postupkom anodne oksidacije može oče-

kivati u oblasti potencijala elektrode između +0,55 i +0,75 V, u oblasti koncentracija alkalnog elektrolita između 10 i 15 M. Petlja na cikličnim voltamogramima u toj oblasti potencijala jasno ukazuje na formiranje nove faze na elektrodi. Uočena je razlika u brzini rastvaranja anode kao i prinosu dobijenog ferata u zavisnosti, ne samo od sastava materijala već i radne temperature, koncentracije kao i strujanja elektrolita koje će biti predmet daljeg rada.

## LITERATURA

- [1] J.W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, Green & Co., London, 1924, pp. 929–937.
- [2] G.E. Stahl, Opusculum Chymico-Physico-Medicum Hallae-Magdeburgiae, 1715, p. 742.
- [3] L. Moeser, J. Prakt. Chem. **56** (1897) 425.
- [4] Ferrates, V.K. Sharma (Ed.), ACS Symposium Series 985, American Chemical Society, Washington, DC, 2008.
- [5] S. Licht, V. Naschitz, B. Wang, J. Power Sources **109** (2002) 67.
- [6] B.F. Monzyk, J.K. Rose, E.C. Burckle, T.O. Clark, A.D. Smeltz, D.G. Rider, Methods and apparatus for producing ferrates, Patent WO 2005/069892 A2, Battelle Memorial Institute, 505 King Avenue, Columbus, OH.
- [7] M. Alsheyab, J.-Q. Jiang, C. Stanford, On-line production of ferrate with electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review, J. Environ. Manage. **90** (2009) 1350.
- [8] S. Licht, X. Yu, in Recent advances in  $\text{Fe(VI)}$  synthesis, V.K. Sharma (Ed.), Ferrates, ACS Symposium Series 985, American Chemical Society, Washington, 2008, pp. 2–51.
- [9] F. Beck, R. Kaus, M. Oberst, Transpassive dissolution of iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions, Electrochim. Acta **30** (1985) 173–183.
- [10] K. Bouzek, I. Roušar, M.A. Taylor, J. Appl. Electrochem. **26** (1996) 925.
- [11] K. Bouzek, I. Roušar, H. Bergman, K. Heltwig, J. Electroanal. Chem. **125** (1997) 425.
- [12] H. Weichun, Sh. Haibo, Ch. Quanqi, W. Jianming, Zh. Jianqing, Acta Phys. Chim. Sin. **23** (2007) 1525.
- [13] K. Bouzek, I. Roušar, Current efficiency during anodic dissolution of iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions, J. Appl. Electrochem. **23** (1993) 1317.
- [14] Y.D. Perfiliev, V.K. Sharma, in: Ferrates, V.K. Sharma (Ed.), ACS Symposium Series 985, American Chemical Society, Washington, 2008, p. 112.
- [15] Z. Machova, K. Bouzek, J. Hiveš, V.K. Sharma, R.J. Terryn, J. Clayton Baum, Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI), Electrochim. Acta **54** (2009) 2673.
- [16] K. Bouzek, H. Bergmann, Comparison of pure and with cast iron dissolution kinetics in high alkaline electrolyte, Corr. Sci. **41** (1999) 2113.
- [17] H.G.G. Philipsen, Anisotropy In The Surface Chemistry Of Silicon In Alkaline Solution, Doctoral Thesis, Utrecht University, 2007, p. 38.
- [18] G. Zhang, Electrochemistry of Silicon and its Oxide, Kluwer, New York, 2001, p. 60.
- [19] T. Yokoyama, T. Shimono, T. Tarutani, Bull. Chem. Soc. Jpn. **57** (1984) 2315.



**SUMMARY****INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF FERRATE**

Part I: Electrochemical behavior of iron and its several alloys in concentrated alkaline solutions

Milan I. Čekerevac, Ljiljana N. Nikolić-Bujanović, Miloš V. Simičić

IHIS, Science and Technology Park Zemun a.d., Research and Development Centre, Batajnički put 23, 11080 Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

In recent years, considerable attention has been paid to various applications of Fe(VI) due to its unique properties such as oxidizing power, selective reactivity, stability of the salt, and non-toxic decomposition by-products of ferric ion. In environmental remediation processes, Fe(VI) has been proposed as green oxidant, coagulant, disinfectant, and antifoulant. Therefore, it is considered as a promising multi-purpose water treatment chemical. Fe(VI) has also potential applications in electrochemical energy source, as "green cathode". The effectiveness of ferrate as a powerful oxidant in the entire pH range, and its use in environmental applications for the removal of wide range of contaminants has been well documented by several researchers. There is scientific evidence that ferrate can effectively remove arsenic, algae, viruses, pharmaceutical waste, and other toxic heavy metals. Although Fe(VI) was first discovered in early eighteen century, detailed studies on physical and chemical properties of Fe(VI) had to wait until efficient synthetic and analytical methods of Fe(VI) were developed by Schreyer *et al.* in the 1950s. Actually, there have been developed three ways for the preparation of Fe(VI) compounds: the wet oxidation of Fe(II) and Fe(III) compounds, the dry oxidation of the same, and the electrochemistry method, mainly based on the trans passive oxidation of iron. High purity ferrates Fe(VI) can be generated when electrode of the pure iron metal or its alloys are anodized in concentrated alkaline solution. It is known that the efficiency of electrochemical process of Fe(VI) production depends on many factors such as current density, composition of anode material, types of electrolyte etc. In this paper, the electrochemical synthesis of ferrate(VI) solution by the anodic dissolution of iron and its alloys in concentrated water solution of NaOH and KOH is investigated. The process of transpassive dissolution of iron to ferrate(VI) was studied by cyclic voltammetry, galvanostatic and potentiostatic pulse method. Cyclic voltammetry gave useful data on potential regions where ferrate(VI) formation is to be expected in the course of transpassive anodic oxidation of iron and some of its alloys, and its stability in the electrolytes of different composition. In addition, step-wise oxidation of iron in anodic oxidation is confirmed. Galvanostatic pulse experiments confirmed the character of successive anodic oxidation of iron, as the three-step process of ferrate(VI) formation is clearly observed. In the cathodic pulse complex reduction of ferrate(VI), firstly to Fe(III) species and then to mixed Fe(II) and Fe(III) compounds and finally to elementary iron is confirmed. The significant difference between the mechanisms of anodic oxidation of pure iron and low carbon steel at the one side and electrical ferrous-silicon steel at the other is observed. The influence of material chemical composition on the electrochemical behavior of electrode in course of anodic polarization in strong alkaline solutions is discussed in terms of composition of passivating layer formed on the electrode. On the base of the experimental data, efficient synthesis of ferrate(VI) can be expected in the region of anodic potentials between + 0,55 and + 0,75 V against Hg|HgO reference electrode in the same solution, depending on the anode materials composition, in the alkaline electrolytes concentration between 10 and 15 M.

Ključne reči: Gvožđe • Ferat(VI) • Elektrohemijska sinteza • Anodno rastvaranje • Alkalni rastvor  
Key words: Iron • Ferrate(VI) • Electrochemical synthesis • Anodic dissolution • Alkaline solution