

ELEKTROCHEMICKÁ PRÍPRAVA ŽELEZANOV Z TAVENÍN HYDROXIDU SODNÉHO

EMÍLIA KUBIŇÁKOVÁ, MIROSLAV GÁL,
KAMIL KEREKEŠ a JÁN HÍVEŠ

*Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov,
Oddelenie anorganickej technológie, Fakulta chemickej a
potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita
v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
miroslav.gal@stuba.sk*

Došlo 11.6.14, prepracované 23.10.14, prijaté 13.2.15.

Kľúčové slová: železan, elektrochemická oxidácia,
elektrolýza, zelený oxidant

Úvod

Železany sú zlúčeniny, v ktorých sa železo nachádza v oxidačnom stupni VI. Za normálnych podmienok sú to tuhé kryštalické látky s charakteristickým tmavofialovým až čiernym sfarbením. Ich najvýznamnejšou vlastnosťou je výrazná oxidačná sila, vďaka ktorej nadobúdajú široké možnosti použitia. Tá na druhej strane ale komplikuje prípravu a následnú stabilizáciu týchto zlúčenín. Oxidačné vlastnosti do budúcnosti predurčujú použitie železanov pre úpravu odpadových, priemyselne znečistených i pitných vôd¹. Tieto látky rozkladajú aj stabilné anorganické, organické a biologické látky bez vzniku následných toxických zlúčenín, sú preto tiež označované ako „zelený oxidant“. Železany našli svoje uplatnenie tiež napríklad v organických syntézach ako selektívne oxidovadlá či katalyzátory, v koróznom inžinierstve², v galvanických alkalických článkoch ako katóda³. Hlavným dôvodom, prečo ale nie sú tieto zlúčeniny využívané vo veľkom, je ich vysoká cena. Tá súvisí s komplikovanou výrobou a problémom stabilizácie vzniknutých železanov dostatočnej čistoty. Možnosti prípravy železanov delíme na chemické (suchá a mokrá oxidácia) a elektrochemické metódy. Elektrochemické metódy nachádzajú uplatnenie v mnohých oblastiach chémie a technológie^{4–7}. Pri výrobe železanov ich možno pripraviť buď vo vodnom roztoku alebo v tavenine. Základným rozdielom je použitá pracovná teplota, ktorá sa pri vodných roztokoch pohybuje v rozsahu 20–70 °C a 70–170 °C pri taveninách, pričom koncentrácia hydroxidu v taveninách musí byť minimálne 70 hm.%. Výhody elektrochemických metód spočívajú v tom, že samotná syntéza je dvojkrokový proces, pričom vzniká čistý produkt. Hlavnou nevýhodou môže byť vyššia energetická náročnosť. Aj napriek týmto výhodám boli metódy prípravy železanov, hlavne z tavenín, študované len v menšej miere^{8–12}. V našej práci sme sa preto zamerali

na optimalizáciu podmienok elektrochemickej prípravy železanov z tavenín hydroxidu sodného.

Experimentálna časť

Chemikálie a typ elektródy

Na prípravu elektrolytu a pri stanovovaní sa používal hydroxid sodný (98 hm.%, p.a., Centralchem Bratislava) a destilovaná voda. Kalibračné závislosti sa merali s komerčne dostupným železanom draselným (97 hm.%, p.a., American Elements). Pracovná elektróda bola z mäkkej oceli triedy 11, v ktorej bol skenovacím elektródovým mikroskopom (SEM) stanovený maximálny obsah Si 0,54 hm.%. Elektróda bola tvorená z piatich pospájaných valčekov s priemerom približne 8,5 mm a výškou 46 mm.

Aparatúra a popis merania

Merania sa vykonávali v aparatúre pozostávajúcej z olejového termostatu JULABO, počítača, zdroju elektrického prúdu a Dewarovej nádoby. Pracovný PTFE téglík, v ktorom sa nachádzala tavenina hydroxidu, bol vložený do ochranného nerezového téglíka ponoreného v oleji. Snímanie teploty bolo realizované kalibrovaným termočlánkom PtRh10-Pt, ktorého referenčný spoj bol ponorený v Dewarovej nádobe naplnenej zmesou ľad-voda a merací spoj sa nachádzal v anódovej časti elektrolyzéra. Zmes hydroxidu sodného a vody s celkovým objemom 120 ml a koncentráciou 70 hm.% NaOH sa roztavila v pracovnom PTFE téglíku umiestnenom v termostate a nechala sa vytemperovať na požadovanú teplotu. Pracovný priestor teflónového téglíka bol oddelený polypropylénovou (PP) tkaninovou diafragmou na anódovú a katódovú časť. Objem anódovej časti predstavoval 2/3 z celkového objemu elektrolytu. Elektródy boli pred umiestnením do taveniny odvážené, aktivované 20 hm.% roztokom kyseliny sírovej, opláchnuté destilovanou vodou, vysušené a predhriate prúdom teplého vzduchu. Po dosiahnutí požadovanej teploty boli elektródy pripojené k zdroju jednosmerného elektrického prúdu, na ktorom sa nastavili experimentálne parametre v dvojelektrodovom zapojení. Štartovacia pracovná teplota bola volená na základe fázového diagramu NaOH-H₂O na hodnotu 80 °C a počiatočná prúdová hustota mala hodnotu 21,5 mA cm⁻². Čas elektrolýz predstavoval pre väčšinu experimentov minimálne 7 hodín, vzorky anolytu boli odoberané každých 30 min, pred každým odberom sa anolyt dôkladne premiešal. Odobraté vzorky sa nechali kvôli zvýšenej stabilite zatuhnúť a až do stanovenia boli uskladnené v mrazničke pri –20 °C. Stanovovanie množstva železu sa vykonávalo UV-Vis spektrofotometrom pri vlnovej dĺžke 500 nm. Vzorky sa odvážili, rozpustili za pomoci ultrazvuku v 10 ml 13 M NaOH v plastových odmerných bankách. Následne sa preliali do plastových centrifugačných skúmaviek a nechali sa 20 min centrifugovať, kvôli oddeleniu koloidného Fe(OH)₃, ktorý

interferuje pri meraní. Z nameraných absorbancií sa vypočítali koncentrácie železanov. Hmotnostné percentá nameraných železanov sa uvádzajú ako ekvivalent ku K_2FeO_4 .

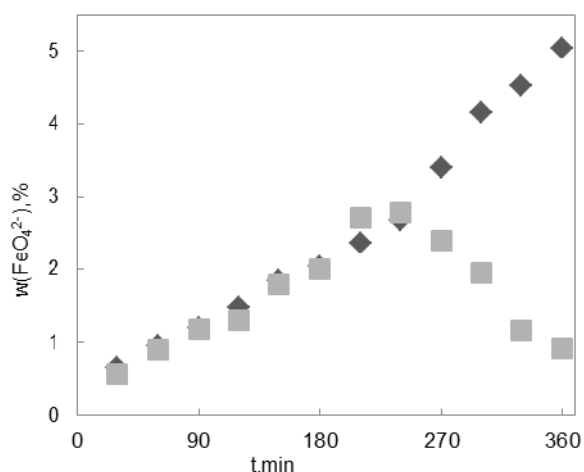
Výsledky a diskusia

V experimentálnych meraniach sa študoval vplyv prúdovej hustoty a teploty. Na dosiahnutie čo najnižšej energetickej náročnosti boli všetky merania uskutočnené v 70 hm.% NaOH. Vyššie koncentrácie NaOH by mali za následok zvýšenie pracovných teplôt a teda celkový nárast energetickej náročnosti procesu.

Vplyv teploty

Pri optimalizácii vplyvu pracovnej teploty sa všetky merania vykonávali pri základnej prúdovej hustote $21,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Zo závislosti na obr. 1 je zrejmé, že zvyšovaním teploty nie je pozitívne ovplyvnený nárast koncentrácie produktu. Pri 90°C boli výsledky pre prvé 4 hodiny porovnateľné s experimentom prebiehajúcim pri 80°C . Po štyroch hodinách sa jeho koncentrácia začala znižovať a po šiestich už nepredstavovala ani jedno percento. Opakovanými meraniami bolo potvrdené, že pri koncentráciách takmer 3,0 hm.%, ktoré zodpovedajú času medzi 3,5 a 4,5 hodinami, dochádza s pokračujúcim priebehom elektrolýzy vplyvom zvýšenej teploty k rozkladu vzniknutého železanu. Tento rozklad sa po piatich hodinách dal indikovať na odobieraných vzorkách aj vizuálne. Farba priebežne odobieraných vzoriek mala namiesto tmavofialovej skôr červeno-hrdzavý a miestami až zelený odtieň. Maximálna hodnota koncentrácie železanu pri teplote 80°C bola 5,8 hm.%



Obr. 1. Závislosť hmotnostného zlomku vznikajúceho železanu sodného (A) od času elektrolýzy pre teploty elektrolýzy \blacklozenge 80°C a \blacksquare 90°C . Pracovné podmienky: anóda z čistého Fe, $c = 70 \text{ hm.}\% \text{ NaOH}$ a $j = 21,5 \text{ mA cm}^{-2}$

a bola dosiahnutá po siedmych hodinách, pri 90°C to bolo len 2,8 hm.% po štyroch hodinách. Počas priebehu elektrolýzy pri 90°C bolo navyše nutné v tretej a piatej hodine pridať do katolytu 1 ml destilovanej vody, ktorá sa odparovala z elektrolytu intenzívnejšie ako pri 80°C . Zvýšený úbytok vody spôsoboval vytváranie tuhých kryštálikov po obvode a na hladine katolytu. Neefektívnosť zvyšovania teploty je potvrdená aj na obr. 2.

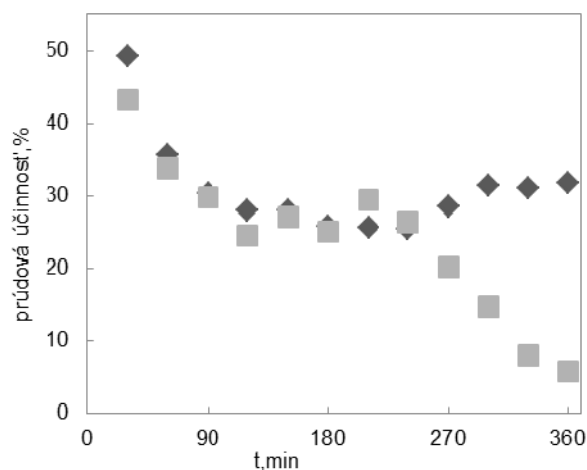
Na tomto obrázku je zrejмый výrazný pokles celkovej prúdovej účinnosti po štyroch hodinách pri 90°C . Pokles celkovej prúdovej účinnosti zrejme nesúvisí len s elektródovým dejom na anóde, ale najmä s rozkladom vznikajúceho železanu.

Z vyhodnotených výsledkov je zrejmé, že ďalšie prípadné zvyšovanie teploty na 100°C by nemalo pozitívny vplyv ani na nárast koncentrácie železanov, ani na prúdovú účinnosť procesu, naopak, zvyšovalo by energetickú náročnosť prípravy železanov.

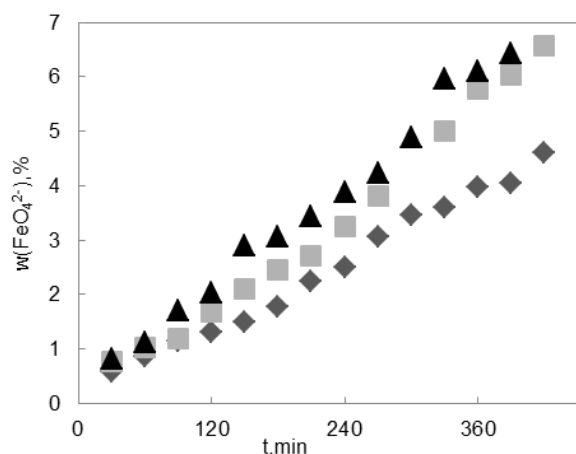
Vplyv prúdovej hustoty

Po optimalizácii pracovnej teploty sme sa zamerali na vplyv anódovej prúdovej hustoty. Základná hodnota, zvolená na základe štúdií vykonávaných v oblasti taveninových systémov^{10–12}, od ktorej sa odvíjali ďalšie experimenty, bola $21,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Veľkosť prúdu prechádzajúceho obvodom k nej prislúchajúca bola 1,5 A. Prúdová hustota sa ďalej zvyšovala na hodnotu $28,6 \text{ mA cm}^{-2}$ (2 A) a na $35,7 \text{ mA cm}^{-2}$ (2,5 A). Všetky merania prebiehali pri teplote 80°C .

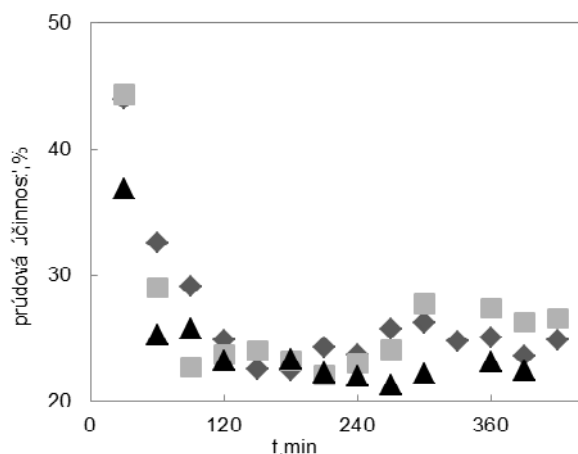
Zo závislosti na obr. 3 je evidentný trend narastania množstva železanu v rovnakom čase so zvyšujúcou sa prúdovou hustotou. Prvotným zvýšením z hodnoty $21,5 \text{ mA cm}^{-2}$ na $28,6 \text{ mA cm}^{-2}$ je nárast množstva železa-



Obr. 2. Závislosť prúdovej účinnosti od času elektrolýzy pre teploty elektrolýzy \blacklozenge 80°C a \blacksquare 90°C . Pracovné podmienky: anóda z čistého Fe, $c = 70 \text{ hm.}\% \text{ NaOH}$ a $j = 21,5 \text{ mA cm}^{-2}$



Obr. 3. Závislosť hmotnostného zlomku vznikajúceho železnanu sodného od času elektrolyzy pri rôznych prúdových hustotách (\blacklozenge 21,5 mA cm⁻², \blacksquare 28,6 mA cm⁻², \blacktriangle 35,7 mA cm⁻²) a pri pracovných podmienkach použitia anódy z čistého Fe, $c = 70$ hm.% NaOH a $t = 80$ °C



Obr. 4. Závislosť prúdovej účinnosti od času elektrolyzy pri rôznych prúdových hustotách (\blacklozenge 21,5 mA cm⁻², \blacksquare 28,6 mA cm⁻², \blacktriangle 35,7 mA cm⁻²) a pri pracovných podmienkach použitia anódy z čistého Fe, $c = 70$ hm.% NaOH a $t = 80$ °C

nu výraznejší ako u zvýšenia z 28,6 mA cm⁻² na 35,7 mA cm⁻². Najvyššia nameraná koncentrácia pri zvýšení prúdovej hustoty na 28,6 mA cm⁻² bola 6,6 hm.% po siedmych hodinách. Pre najvyššiu prúdovú hustotu bola posledná vzorka odoberaná v čase 6,5 hodiny a jej koncentrácia predstavovala 6,4 hm.%. V rovnakom čase sa pri 28,6 mA cm⁻² namerala nižšia hmotnostný zlomok vznikajúceho železnanu 6,0 hm.%. Hoci boli najvyššie koncentrácie produktu dosahované pri najväčšej prúdovej hustote, z hľadiska energetickej náročnosti je nevhodné jej ďalšie zvyšovanie. Vidieť to na závislosti obr. 4, kde bola pri najvyššej prúdovej hustote dosiahnutá najnižšia prúdová účinnosť. Okrem toho sa musela teplota regulovať chladením, aby nenastávalo zvyšovanie teploty, ktoré by podporovalo rozklad vznikajúceho železnanu.

Zvýšením prúdovej hustoty na hodnotu 28,6 mA cm⁻² sa na rozdiel od druhotného zvýšenia pozoroval nárast prúdovej účinnosti. Zvýšenie prúdovej účinnosti pri vyššej prúdovej hustote napovedá o strmšej polarizačnej krivke $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}$ než O_2/OH^- . Vďaka tomu je možné v taveninách pracovať pri vyšších prúdových hustotách ako pri roztokoch, kde je evidentný výrazný pokles prúdovej účinnosti pri zvyšovaní prúdovej hustoty¹³. Účinnosť procesu vzniku železnanov je limitovaná elektrickou prúdovou účinnosťou (súvisí s tvorbou FeO_4^{2-} na anóde), chemickým rozkladom vyprodukovaného železnanu a pasiváciou elektródy. Prúdové účinnosti sú po počiatočnom strome poklese (obr. 4) počas niekoľkých hodín stabilné. Znamená to, že pasivácia anódy má vplyv až po určitom čase a jej nástup môže súvisieť s koncentráciou železnanu v anolyte. Môžeme zhrnúť, že pokles celkovej prúdovej účinnosti s časom teda nepripisujeme iba pasivácii anódy, ale najmä chemickému rozkladu železnanu.

S rastom anódovej prúdovej hustoty sa zintenzívil

vývoj plynného kyslíka, čo predstavovalo problém hlavne po 4–5 hodinách elektrolyzného procesu. So zvyšujúcou sa koncentráciou železnanu rástla aj viskozita anolytu, čo si vyžadovalo jeho pravidelnejšie premiešavanie. Pri najvyššej použitej prúdovej hustote bol problém so vznikom kyslíka taký intenzívny, že elektrolyza bola vypnutá po 6,5 hodinách chodu, kedy už ani intenzívne miešanie nepomáhalo pri eliminácii penenia a anolyt „prepenil“ do katódového priestoru. S nárastom prúdovej hustoty spoločne s rastom napätia na elektrolyzéri bol pozorovaný aj mierny nárast teploty v systéme. Zvýšenie pracovnej teploty sa kompenzovalo dodatočnou reguláciou termostatom.

Záver

V tejto práci sme sa zamerali na elektrochemický spôsob syntézy železnanov zo sodných taveninových hydroxidových systémov. Optimalizoval sa vplyv pracovných teplôt, prúdových hustôt a času trvania elektrolyzy.

Z teplotného hľadiska sa najvhodnejšie javilo použitie najnižšej možnej pracovnej teploty 80 °C. Pri tejto teplote sa vykonávali merania charakterizujúce vplyv zmeny prúdovej hustoty. Z výsledkov bol jasný nárast hmotnostného zlomku vznikajúceho železnanu so zvyšujúcou sa prúdovou hustotou. Pri najvyššej použitej prúdovej hustote boli síce namerané vyššie koncentrácie, ale bolo sledované zníženie prúdovej účinnosti a počas merania nastali problémy s dlhodobou prevádzkovateľnosťou samotného experimentu spôsobené penením anolytu. Z tohto hľadiska sa ako najmenej problémový javil experiment s najnižšou prúdovou hustotou. Po zohľadnení všetkých aspektov boli najlepšie výsledky dosahované pri experimente s pracovnou teplotou 80 °C a anódovou prúdovou hustotou 28,6 mA cm⁻².

Tento článok vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- Jiang J. Q., Wang S.: *Chemosphere* 63, 212 (2006).
- Minevski Z., Maxey J., Nelson C., Eylem C.: US Patent 6471788, (2002).
- Zhang Y. Q., Zhao X. H., Zhang S. M., Zhang G. D., Liu S. M.: *Appl. Energ.* 99, 265 (2012).
- Hájková A., Vyskočil V., Barek J.: *Chem. Listy* 107, 234 (2013).
- Naumowicz M., Petelska A. D., Figaszewski Z. A.: *Electrochim. Acta* 54, 1089 (2009).
- Dědík J., Vyskočil V., Daňhel A., Barek J.: *Chem. Listy* 106, 217 (2012).
- Kolivoška V., Gál M., Pospíšil L., Valášek M., Hromadová M.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 11422 (2011).
- Híveš J., Benová M., Bouzek K., Sharma V. K.: *Electrochem. Commun.* 8, 1737 (2006).
- Híveš J., Benová M., Bouzek K., Sitek J., Sharma V. K.: *Electrochim. Acta* 54, 203 (2008).
- Hrnčiariková L., Gál M., Kerekeš K., Híveš J.: *Electrochim. Acta* 110, 581 (2013).
- Hrnčiariková L., Híveš J., Kerekeš K., Kamenár J., Gál M.: *Acta Chimica Slovaca* 3, 74 (2010).
- Kerekeš K., Hrnčiariková L., Híveš J., Gál M.: *J. Electrochem. Soc.* 161, C62 (2014).
- Bouzek K., Schmidt M. J., Wragg A. A.: *Electrochem. Commun.* 1, 370 (1999).

E. Kubiňáková, M. Gál, K. Kerekeš, and J. Híveš
(*Institute of Inorganic Chemistry, Technology and Materials, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava*): **Electrochemical Preparation of Ferrates in NaOH Melts**

In recent years the interest in novel oxidation agents has increased significantly. Ferrates are used as strong, non-toxic oxidants yielding no harmful by-products, and as efficient coagulants in waste water treatment. Electrochemical ferrate preparation is carried out in molten low-water NaOH-H₂O systems. We focused on the optimization of experimental parameters for the preparation of Fe(VI) on laboratory scale. An impact of anode material, current density, temperature and electrolysis time on the process efficiency was examined. On the whole the best results are obtained using a high-purity Fe anode, a maximum acceptable current density and the lowest possible temperature.