

MILAN I. ČEKEREVAC¹
LJILJANA N.
NIKOLIĆ-BUJANOVIĆ¹
ANJA B. JOKIĆ²
MILOŠ V. SIMIČIĆ¹

¹IHIS Techno-experts d.o.o.,
Istraživačko razvojni centar,
Beograd, Srbija

²Prirodno-matematički fakultet,
Kosovska Mitrovica, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 669.1:543.55:661.872.2

DOI: 10.2298/HEMIND100114006C

ISTRAŽIVANJE ELEKTROHEMIJSKOG POSTUPKA SINTEZE FERATA II Deo: Optimizacija parametara procesa

U ovom radu prikazani su rezultati optimizacije parametara procesa elektrohemijske sinteze ferata(VI). Na osnovu rezultata istraživanja prikazanih u prvom delu (Hem. ind. 63 (5) (2009) 395–395) za kontrolu brzine procesa anodnog rastvaranja odabranog materijala elektrode primenjene su potenciostatska metoda i metoda pulsirajućeg potencijala. Tokom elektrohemijskog postupka sinteze određivani su prinosi reakcije dobijanja ferata(VI) i iskorišćenje struje sinteze u funkciji: hemijskog sastava materijala anode, režima kontrole elektrolize, sastava elektrolita i temperature elektrolita. Prinosi ferata(VI) određivan je odmah po završenoj sintezi, hromitnom analitičkom metodom. Dobijeni rezultati ukazuju da je najveći prinos pri sintezi ferata(VI) (iskorišćenje struje >90%) ostvaren korišćenjem elektro čelika kao anodnog materijala, koji sadrži nizak procenat ugljenika u obliku karbida i oko 3% silicijuma. Prinosi dobijenog ferata(VI) funkcija je radne temperature i sastava elektrolita. Gustine struja na anodi u oblasti potencijala pri kojima se dobija ferat(VI) rastu sa porastom temperature elektrolita i do 0,065 A/cm² na 70 °C, ali se maksimalno iskorišćenje struje postiže kod elektrolize pri temperaturi elektrolita oko 50 °C, što je posledica povećanja brzine razlaganja ferata(VI) na povišenim temperaturama. Pokazano je da se i pri manjim koncentracijama elektrolita, 10 M NaOH, može postići relativno visoka efikasnost postupka uz povišenu temperaturu elektrolita do 55 °C, dok se pri većim koncentracijama elektrolita, 14 M NaOH, može ostvariti visoka efikasnost postupka, odnosno iskorišćenje struje, i pri sobnoj temperaturi elektrolita. Efikasnost postupka elektrohemijske sinteze ferata(VI) nije bitno povećana primenom kontrole procesa pulsirajućim potencijalom anode u odnosu na potenciostatski režim kontrole. Ukoliko je u elektrolitu ćelije za sintezu prisutan i KOH neophodno je intenzivno mešanje elektrolita i mehaničko skidanje nataloženog kalijum ferata(VI) da bi se sprečilo pasiviranje anode.

Tokom anodne polarizacije u jako alkalnim rastvorima, pri pH > 10, na anodi od gvožđa i njegovih legura mogući su mnogobrojni elektrohemijski i hemijski procesi koji dovode do pasiviranja površine elektrode i stvaranja uslova za transpasivno rastvaranje putem nastanka ferata(VI). Put kojim će proces transpasivne anodne oksidacije gvožđa i njegovih legura teći zavisi od niza faktora, od kojih su od najvećeg uticaja: sastav i koncentracija elektrolita, hemijski sastav materijala anode (gvožđe i njegove legure), naponski i strujni režim izvođenja elektrolize, temperatura elektrolita i strujanje elektrolita [1], koji istovremeno najviše utiču i na efikasnost postupka elektrohemijske sinteze ferata(VI).

Literaturni podaci ukazuju na zavisnost efikasnosti elektrohemijske sinteze ferata od pomenutih faktora, ali su zaključci veoma raznoliki, ili čak kontradiktorni, što samo potvrđuje činjenicu da uticaj pojedinih faktora na tok elektrohemijske sinteze ferata(VI) nisu dovoljno razjašnjeni.

Još u ranim radovima Haber [cit. prema 2] i Pick [cit. prema 2] su pokazali da sa većom koncentracijom OH⁻ raste brzina rastvaranja elektrode kao i stabilnost sintetisanog ferata(VI), što znači da raste gustina i iskorišćenje struje sa porastom koncentracije elektrolita

NaOH u oblasti pH 14,5–18,5. M. Venkatadri [3] korišćenjem elektrolita 10,5 M KOH dobija iskorišćenje struje elektrolize od 60%. Bouzek i Roušar [4] najbolje rezultate, odnosno najveće iskorišćenje struje od oko 63%, dobili su koristeći anodu od belog livenog gvožđa u rastvoru 14 M NaOH pri temperaturi +40 °C. Isti autori su anodnim rastvaranjem čistog gvožđa dobili prinos oko 63% korišćenjem rastvora 16 M NaOH pri temperaturi od 40 °C.

Takođe je ispitivan uticaj drugih katjona na povećanje efikasnosti sinteze ferata(VI), na primer Li⁺ [5], međutim utvrđen je njihov loš uticaj na formiranje i stabilnost oksidnog sloja elektrode.

Kada je reč o sastavu materijala anode najveću pažnju privlači uticaj sadržaja ugljenika u leguri gvožđa na efikasnost elektrohemijske sinteze ferata(VI) [6–8]. Nedvosmisleno je utvrđeno da prisustvo ugljenika ima veoma veliki uticaj na anodno rastvaranje gvožđa, ali su podeljena mišljenja o optimalnom procentu i obliku njegovog prisustva. Neka istraživanja [9–11] podržavaju mišljenje da ugljenik samo ako je prisutan u obliku karbida, Fe₃C, utiče značajno na efikasnost anodnog rastvaranja legure gvožđa, jer on destabilizuje oksidni sloj koji se onda lakše rastvara u NaOH i oslobađa čistu površinu anode za dalje rastvaranje, dok ugljenik u obliku grafita na površini anode obrazuje sloj čistog grafita što snižava prenapetost izdvajanja kiseonika i otežava dalje rastvaranje gvoždene anode. Kao tipična legura navodi se belo liveno gvožđe sa 3,17% C, koja daje najbolje prinose u

Autor za prepisku: Lj. Nikolić-Bujanović, IHIS Techno-experts doo, Istraživačko razvojni centar, Batajnički put 23, 11080 Beograd, Srbija.
E-pošta: ihis@eunet.rs

Rad primljen: 14. januar 2010.

Rad prihvaćen: 2. februar 2010.

elektrohemijskoj sintezi ferata(VI) [9–11]. Takođe je pokazano da procenat silicijuma ima veliki uticaj na brzinu i efikasnost rastvaranja Fe anode i da je mehanizam njegovog delovanja u procesu rastvaranja gvožđa sličan mehanizmu karbida [12], što je primećeno i dokazano u našim prethodnom istraživanju [1]. Ni u jednom od pomenutih radova nije preciziran optimalan sadržaj legirajućih elemenata u anodnom materijalu, kao posledica parcijalnog uticaja svake legirajuće komponente na efikasnost elektrohemijske sinteze ferata(VI).

U mnogim radovima je ispitivan i uticaj temperature [9,11,13,14] na proces sinteze ferata. U radovima Beck-a [12] i Zou-a [13] utvrđen je pozitivan uticaj povišene temperature na efikasnost procesa sinteze ferata(VI). Naime, primenom čistog gvožđa kao anodnog materijala stvara se kompaktan pasivni sloj na elektrodi pa je za aktiviranje njene površine neophodna povišena temperatura od 30 do 50 °C. Međutim, postoji i drugačije mišljenje o uticaju temperature na efikasnost procesa anodnog rastvaranja gvožđa i sinteze ferata(VI). Bouzek i saradnici [9–11] u svojim su istraživanjima utvrdili da uticaj temperature na anodni proces rastvaranja gvožđa zavisi od hemijskog sastava anode. Tako se primenom gvožđa sa visokim sadržajem karbida, Fe₃C, kao anode u procesu dugotrajne elektrolize mogu dobiti visoki prinosi ferata(VI) i pri temperaturi od 20 °C. U novijim radovima [2,11,14] minimalizuje se uticaj temperature radnog elektrolita. Pogodnim izborom anodnog materijala, kao i izborom komponenti radnog elektrolita može se uticati na rastvorljivost produkata elektrolize i postići visok stepeni efikasnosti procesa elektrohemijske sinteze ferata(VI).

Cilj ovog rada je optimizacija uslova elektrohemijske sinteze ferata(VI). To znači da pri izabranoj radnoj gustini struje treba definisati parametre koji povezuju uticaj radnog elektrolita (sastav, temperatura, mešanje) i hemijskog sastava anodnog materijala na prinos ferata.

EKSPERIMENTALNI USLOVI

Pomoćna elektroda bila je u obliku mreže od penastog nikla ili lima od nerđajućeg čelika. Referentna elektroda je u svim slučajevima bila Hg|HgO elektroda u rastvoru identičnom radnom rastvoru.

Rastvori elektrolita i svi analitički reagensi pripremani su od hemikalija kvaliteta p.a. i demineralizovane vode.

Aparatura

Primenjivani su sledeći režimi kontrole procesa: potenciostatski i režim pulsirajućeg potencijala.

Rezultati su dobijeni korišćenjem potencioštata-galvanostata PAR EGG povezanim sa računarnom sa ugrađenim sistemom za beleženje podataka ED 2000 Electronic design uz primenu programa LABVIEW za beleženje rezultata merenja.

Za zagrevanje rastvora i mešanje elektrolita korišćena je laboratorijska magnetna mešalica sa grejačem. Ugaona brzina mešanja elektrolita bila je u svim merenjima $\omega \approx 2 \text{ o s}^{-1}$.

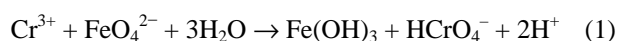
Merenja mase obavljana su na elektronskoj analitičkoj vagi Kern EV150.

Anodni materijali

Hemijski sastav materijala koji su korišćeni kao anode u postupku elektrohemijske sinteze ferata (VI) prikazan je u tabeli 1 (korišćeni su podaci proizvođača ili odgovarajući standardi).

Metod analitičke kontrole procesa

Ferati su zbog svojih osobina, kao snažna oksidaciona jedinjenja, dosta nestabilni u vodenim rastvorima, zbog oksidacije vode, pa je potrebno da se kvalitativna i kvantitativna analiza vrši neposredno po završenom procesu sinteze da bi se dobili pouzdani podaci. Zato je hromitna analitička metoda [15] prilagođena za relativno jednostavno i pouzdano određivanje prinosa procesa sinteze ferata(VI). Suština hromitne metode zasniva se na dodavanju rastvora jedinjenja trovalentnog hroma poznate koncentracije u višku u odnosu na prisutnu količinu ferata(VI) u alkalnom rastvoru pri pH > 10. Zatim se rastvor zakiseli, dodavanjem 150 ml vode, 65 ml H₂SO₄ i 15 ml mešavine H₂SO₄ i H₃PO₄, do pH 1, pri čemu hromit prelazi u hromat, hromit se oksidiše feratom(VI) do hromata, a ferat(VI) se redukuje do ferihidroksida, prema reakciji (1):



Nastali hromat se titriše standardnim rastvorom gvožđe(II) amonijum-sulfata u jako kiselj sredini uz dodatak indikatora, natrijum difenilamin sulfonata, prema jednačini (2):

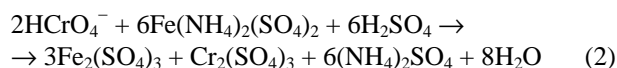


Tabela 1. Hemijski sastav anodnih materijala korišćenih za sintezu ferata(VI) u istraživanjima
Table 1. Chemical composition of anode materials for ferrate(VI) synthesis used in the experiments

Materijal	Sadržaj elementa, mas. %								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Cu	Al
Elektročelik M120, EN 10106-1996	0,075	3,02	0,10	–	–	0,027	0,006	–	0,035
Hladno valjani čelični lim, Katalog, US Steel	0,15	–	0,45	–	–	0,040	0,030	–	0,020
Konstrukcioni čelik GOST 535-2005	0,20	0,074	0,62	0,070	0,022	0,024	0,012	0,036	<0,005

Standardizacija $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ vrši se titracijom rastvorom $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ koncentracije 0,0283 M. Završna tačka titracije određuje se po prelazu boje titrisanog rastvora iz svetlo žute boje do tamno purpurne i na kraju do svetlo zelene boje.

Koncentracija rastvora ferata(VI) u poznatoj zapremini, V_{uzorka} , uzorka određuje se prema jednačini (3):

$$\text{FeO}_4^{2-} (\text{mol/dm}^3) = 1000 \frac{V(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 (\text{cm}^3) M(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2}{3000V_{\text{uzorka}} (\text{cm}^3)} \quad (3)$$

gde je V_{uzorka} – zapremina uzorka rastvora ferata(VI) uzetog posle sinteze, V – zapremina utrošenog titranta $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ do završne tačke titracije, M – standardizovani molaritet titranta $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

Korišćeni reaktanti:

- Rastvor hrom(III)-hlorida priprema se dodavanjem 25 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 150 cm^3 destilovane vode.
- Zasićeni rastvor NaOH koncentracije 18 M.
- Rastvor sumporne kiseline u destilovanoj vodi u odnosu 1:5.
- Rastvor sumporne kiseline i fosforne kiseline, u 240 cm^3 destilovane vode doda se 60 cm^3 koncentrovane sumporne kiseline i 150 cm^3 85% fosforne kiseline.
- Standardni rastvor 0,0283 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Standardni rastvor 0,085 M $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.
- Rastvor natrijum difenilamin-sulfonata – indikatora – pravi se rastvaranjem 0,32 g u 100 cm^3 destilovane vode.

REZULTATI I DISKUSIJA

U prethodnim ispitivanjima [1] razmatrane su mogućnosti kontrole električnih veličina procesa elektrohemijske sinteze ferata(VI). Pokazalo se da je najpovo-

ljnije sintezu ferata(VI) izvoditi pri konstantnom potencijalu elektrode i pulsirajućem potencijalu elektrode. Naime, kod galvanostatskog režima kontrole potencijal elektrode nekontrolisano menja ka pozitivnim vrednostima ($> 0,8$ V prema Hg|HgO elektrodi), tako da posle određenog vremena potencijal dostigne vrednost dovoljnu da započne reakcija paralelnog izdvajanja kiseonika na elek-

trodi, što znatno umanjuje iskorišćenje radne gustine struje.

Pored toga, u prethodnom radu [1] zaključeno je, na osnovu rezultata merenja metodom linerano promenljivog potencijala elektrode (LSV), da se zavisno od sastava elektrolita najveće iskorišćenje struje sinteze ferata(VI) može da očekuje u oblasti potencijala anode između 0,65 i 0,75 V prema Hg|HgO elektrodi.

Rezultati ispitivanja efikasnosti sinteze ferata(VI) dobijeni pri režimima konstantnog potencijala i pulsirajućeg potencijala u zavisnosti od vrste materijala anode, prikazanih u tabeli 1, prikazani su u tabelama 2–4.

Pokazalo se da je osnovni problem elektrolize vođene pri konstantnom potencijalu brže opadanje gustine struje sa vremenom, odnosno nešto manji prinos ferata(VI) u odnosu na elektrolizu vođenu pri pulsirajućem potencijalu.

Opadanje gustine struje elektrolize logična je posledica zadržavanja ferata na površini elektrode, odnosno prekoračenje proizvoda rastvorljivosti ferata(VI) u prielektrodnom sloju sa povećanjem njegove koncentracije u elektrolitu. Ovo je posebno izraženo kada je u rastvoru prisutan kalijum hidroksid, jer je rastvorljivost kalijum ferata znatno manja od natrijum ferata [1].

Tabela 2. Uticaj hemijskog sastava materijala anode na iskorišćenje struje pri elektrohemijskoj sintezi ferata(VI) u 10 M NaOH ($V = 150 \text{ cm}^3$, $E = 700 \text{ mV}$ prema Hg|HgO, $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; prosečne vrednosti iz 3 merenja)

Table 2. Influence of chemical composition of anode material on the current efficiency in the process of electrochemical synthesis of ferrate (VI) in 10 M NaOH ($V = 150 \text{ cm}^3$, $E = 700 \text{ mV}$ against Hg|HgO, $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; the average value from 3 measurements)

Materijal	$j_{\text{sr}} / \text{A cm}^{-2}$	Vreme, h	Teorijski prinos, g	Prinos analiza, g	Iskorišćenje struje, %
Trafo lim M120	0,0461	2,00	0,1900	0,1770	92,97
Hladno valjani čelični lim	0,0456	2,00	0,1880	0,1620	85,27
Konstrukcioni čelik	0,3551	1,26	0,9195	0,2390	25,94

Tabela 3. Uticaj hemijskog sastava materijala anode na iskorišćenje struje pri elektrohemijskoj sintezi ferata(VI) u 10 M NaOH + 5 M KOH ($V = 150 \text{ cm}^3$, $E = 650 \text{ mV}$ prema Hg|HgO, $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; prosečne vrednosti iz 3 merenja)

Table 3. Influence of chemical composition of anode material on the current efficiency in the process of electrochemical synthesis of ferrate (VI) in 10 M NaOH + 5 M KOH ($V = 150 \text{ cm}^3$, $E = 650 \text{ mV}$ against Hg|HgO, $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; the average value from 3 measurements)

Materijal	$j_{\text{sr}} / \text{A cm}^{-2}$	Vreme, h	Teorijski prinos, g	Prinos analiza, g	Iskorišćenje struje, %
Trafo lim M120	0,0489	2,00	0,2017	0,1920	95,1867
Hladno valjani čelični lim	0,0475	2,00	0,1961	0,1710	87,1825
Konstrukcioni čelik	0,3606	2,00	1,4877	0,6580	44,2307

Tabela 4. Uticaj hemijskog sastava materijala anode na iskorišćenje struje pri elektrohemijskoj sintezi ferata(VI) u 14 M NaOH ($V = 150 \text{ cm}^3$, $E = 650 \text{ mV}$ prema Hg|HgO, $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; prosečne vrednosti iz 3 merenja)

Table 4. Influence of chemical composition of anode material on the current efficiency in the process of electrochemical synthesis of ferrate (VI) in 14 M NaOH ($V = 150 \text{ cm}^3$, $E = 650 \text{ mV}$ against Hg|HgO, $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; the average value from 3 measurements)

Materijal	$j_{\text{sr}} / \text{A cm}^{-2}$	Vreme, h	Teorijski prinos, g	Prinos analiza, g	Iskorišćenje struje, %
Trafo lim M120	0,0426	2,00	0,1759	0,1702	96,7441
Hladno valjani čelični lim	0,0410	2,00	0,1693	0,1520	89,7665
Konstrukcioni čelik	0,3060	2,00	1,2622	0,6580	52,1301

Teorijski prinos elektrohemijske sinteze ferata(VI), tabele 2–4, izračunat je primenom Faradejevog zakona, pri čemu je računato da se razmeni 6 elektrona u procesu sinteze ferata(VI) iz gvožđa. Kod merenja pri potenciostatskoj kontroli procesa jačina struje određivana je kao srednja vrednost jačina struje elektrolize beleženih tokom elektrolize u vremenskim intervalima od 5 s. Kod elektrolize koja je izvedena u režimu pulsirajućeg potencijala srednja vrednost jačine struje za izračunavanje teorijskog prinosa sinteze izračunata je tako što je kod svakog pulsa potencijala određena srednja vrednost jačine struje i zatim izračunata prosečna vrednost jačine struje tokom elektrolize iz zbira svih jačina struje pojedinačnih pulseva podeľjenog sa brojem pulseva.

Stvarni prinos sinteze ferata(VI) određen je na osnovu rezultata dobijenih primenom navedene kvantitativne analitičke metode, tabele 2–4.

Iako su, pri istim eksperimentalnim uslovima, vrednosti gustina struja na anodi od konstrukcionog čelika GOST 7566-94 najveće od svih ispitivanih anodnih materijala, prinos ferata(VI) dobijen u sintezi sa takvom anodom je najmanji, jer paralelno sa reakcijom stvaranja ferata ide i reakcija izdvajanja kiseonika. Ovo je možda posledica povećanog sadržaja mangana, hroma i nikla u konstrukcionom čeliku, koji doprinose smanjenju prenapetosti izdvajanja kiseonika i zbog formiranja pasivnog sloja na površini anode. Nasuprot tome, najveće iskorišćenje struje sinteze ferata(VI) ostvareno je primenom anode od elektro-čelika M120, što se moglo i očekivati na osnovu rezultata prikazanih u radu [1].

Naime, održavanje konstantnog potencijala gvožđa u transpaktivnoj oblasti u jako alkalnim rastvorima dovodi do postepenog smanjenja brzine rastvaranja gvožđa zbog formiranja taloga nerastvornih produkata rastvaranja (oksida i oksihidroksida gvožđa), koje prati povećanje brzine izdvajanja kiseonika i samim tim postepeno smanjenje prinosa ferata(VI). Pokazano je da pri anodnoj polarizaciji aktivna površina gvožđa podleže pasivaciji u alkalnim rastvorima zbog formiranja spoljašnjeg korozionog sloja, koji se sastoji od $\gamma\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$ i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [16]. Zato je za efikasnost elektrohemijske sinteze ferata(VI) veoma povoljno odabrati anodni materijal na kome se ne formira kompaktni korozioni sloj u transpaktivnoj oblasti anodne polarizacije, kao što su elektro-čelik i livena gvožđa koji u sebi sadrže značajnu količinu silicijuma, za koji se pokazalo da sprečava pasiviranje čelične

anode [1]. Pogodan režim kontrole električnih veličina kod ovog postupka sinteze ferata(VI) je onaj kojim bi se obezbedila povremena relaksacija sistema snižavanjem vrednosti potencijala anodne polarizacije na vrednosti koje odgovaraju nastajanju jedinjenja koja su podložnija anodnom rastvaranju (jedinjenja nižih valentnih stanja). Formiranje niževalentnih jedinjenja gvožđa destabilizuje pasivirajući sloj zbog njihove veće rastvorljivosti [1]. Pored toga, snižavanjem anodnog potencijala elektrode na vrednosti negativnije od potencijala nastajanja ferata(VI) omogućuje da se nastali ferat(VI) na anodi rastvori i difunduje u masu elektrolita.

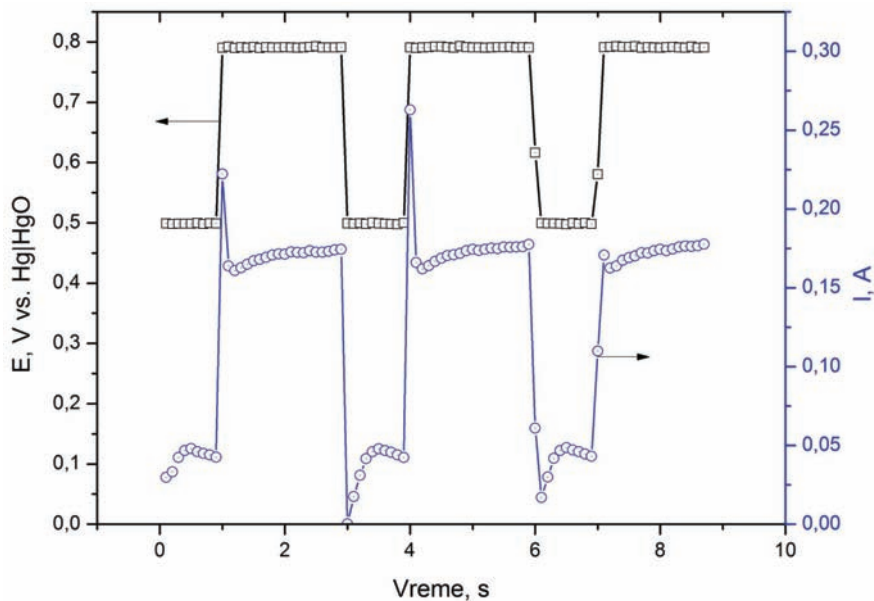
Da bi se efekat smanjenja gustine struje formiranja ferata(VI) sa vremenom umanjio ispitana je mogućnost primene elektrolize pulsirajućim potencijalom anode. Ispitivan je uticaj primene pulsirajućeg potencijala pri čemu je E_{max} variran u granicama od 0,55 do 0,8 V, a E_{min} u granicama -0,6 do 0,6 V. Vreme trajanja pulsa bilo je u granicama 1 do 6 s, a odnos vremena $t_{\text{max}}:t_{\text{min}}$ od 1:1 do 5:1. Na slici 1 prikazan je izgled jednog primenjenog režima pulsirajućeg potencijala anode.

Najveće gustine struje i najduži rad bez značajnijeg smanjenja gustine struje sa vremenom (>3 h) zabeleženi su pri potencijalima anode >0,8 V prema Hg|HgO elektrodi. Ipak, pokazalo se da je iskorišćenje struje manje s obzirom na to da dolazi do značajnijeg izdvajanja kiseonika pri tako visokom anodnom potencijalu, većem od 0,8 V prema Hg|HgO elektrodi. Zbog toga je optimalan maksimalan potencijal pulsa E_{max} ograničen na vrednosti <0,8 V prema Hg|HgO.

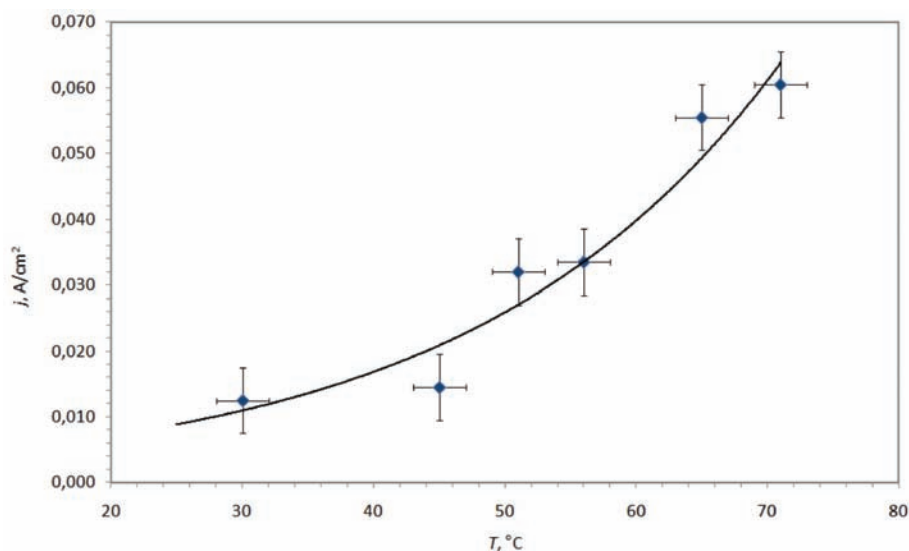
Shodno ovome, pokazalo se da je optimalan režim pulsirajućeg potencijala kod anodne polarizacije trafo lima M120 u 15 M NaOH režim pri $E_{\text{max}} = 0,8 \text{ V}$ i $E_{\text{min}} = 0,5 \text{ V}$ prema Hg|HgO i odnosu $t_{\text{max}}:t_{\text{min}} = 2:1$, slike 1 i 2.

U tabelama 2–4 prikazani su rezultati ispitivanja iskorišćenja struje sinteze ferata(VI) pri anodnoj polarizaciji čelika datog sastava, u elektrolitima sa različitim koncentracijom hidroksida.

Prikazani rezultati, tabele 2–4, u skladu su sa razmatranjima datim u prethodnom radu [1] u pogledu uticaja sastava anodnog materijala na proces elektrohemijske sinteze ferata(VI). Naime, jasno se uočava tendencija povećanja iskorišćenja struje i prinosa dobijenog ferata(VI) sa povećanjem sadržaja silicijuma i smanjenjem sadržaja Mn, Cr i Ni u leguri.



Slika 1. Potenciostatski puls primenjen na trafo lim M 120 u 14 M NaOH; $t_{max}:t_{min} = 2:1$.
 Figure 1. Potentiostatic pulse applied to electrical steel M 120 in 14 M NaOH; $t_{max}:t_{min} = 2:1$.



Slika 2. Zavisnost gustine struje procesa sinteze ferata(VI) od temperature za elektro čelik M120 u 10 M NaOH + 5 M KOH pri režimu pulsirajućeg potencijala kao na slici 1.
 Figure 2. Dependence of current density of the process of ferrate(VI) synthesis on temperature for electrical steel M120 in 10 M NaOH + 5 M KOH at pulsating potential regime shown in Figure 1.

Uočava se da je iskorišćenje struje najbolje u slučaju primene elektro čelika M120. Takođe, uočava se da su iskorišćenja struje slična kada se za sintezu koristi elektro čelik i hladno valjani čelični lim, dok su daleko manja kada se kao anodni materijal koristi konstrukcioni čelik sa povećanim sadržajem mangana, hroma i nikla. To je posebno uočljivo kada se elektroliza izvodi na povišenom potencijalu, tabela 2. Verovatno je da je malo iskorišćenje struje u slučaju konstrukcionog čelika posledica smanjene prenapetosti izdvajanja kiseonika na čelicima sa povećanim sadržajem mangana, kao i nepovoljan uticaj nikla i hroma na proces elektrohemije sinteze ferata(VI), zbog

verovatne stabilizacije pasivirajućeg sloja na ovim čelicima u odnosu na elektro čelik i nisko ugljenični čelik, koji ili ne sadrže ove elemente ili ih sadrže u manjoj količini, tabela 1.

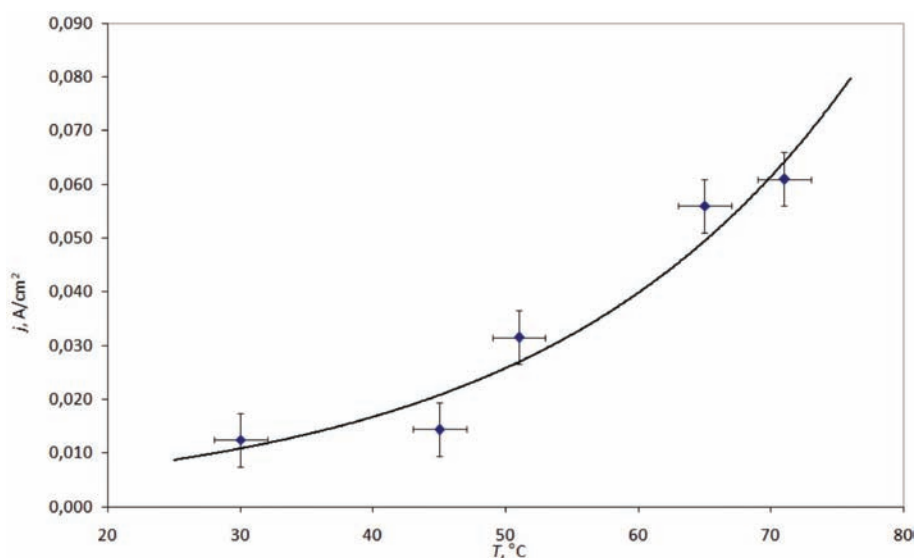
Takva razlika ponašanja ferosilicijumskih legura u odnosu na nisko ugljenične čelike je verovatno posledica prisustva silicijuma u elektročelicima. Naime, moguće je da dolazi do selektivne anodne oksidacije površinski prisutnog silicijuma uz nastanak HSiO_3^- ili SiO_3^{2-} , što sprečava formiranje kompaktnog anodnog sloja i pasiviranje površine anode [17].

Takođe, pokazano je da je moguća polimerizacija silikata nastalih anodnim rastvaranjem silicijuma iz ferosilicijuma apsorbovanog na gvožđe(III)-hidroksidu u spoljnom delu korozionog sloja [18]. Ovaj proces verovatno utiče na održavanje poroznosti korozionog sloja gvožđa na ferosilicijumu, odnosno doprinosi sprečavanju pasivacije površine gvožđa za anodno rastvaranje i stvaranje uslova za početak procesa izdvajanja kiseonika. Takođe, prisustvo ugljenika u oksidnom sloju elektrode u obliku karbida Fe_3C narušava strukturu pasivnog sloja i omogućuje transpasivno rastvaranje anode. Time se suzbija pa-

siviranje anode i izdvajanje kiseonika, odnosno povećava iskorišćenje struje rastvaranja anode i prinos samog ferata(VI).

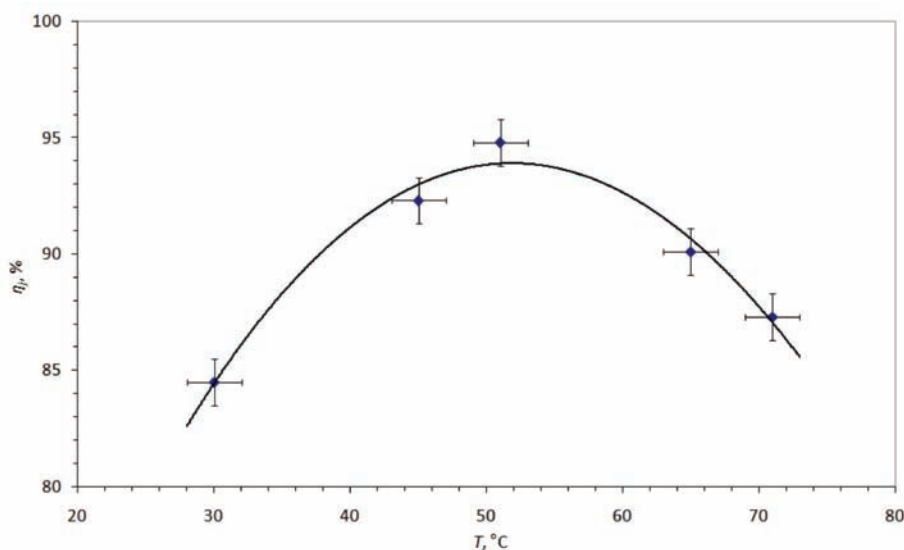
Iz tabela 2–4 takođe se može uočiti pozitivan efekat povećanja koncentracije hidroksida u elektrolitu na stepen iskorišćenja struje, što je posledica povećanja stabilnosti ferata(VI) i povećanja njegove rastvorljivosti u koncentrovanijim rastvorima [1].

Na slikama 2–4 su dati dijagrami koji prikazuju efekte promene temperature na gustinu i iskorišćenje struje sinteze ferata, gde se jasno uočava pozitivan uticaj



Slika 3. Zavisnost gustine struje procesa sinteze ferata (VI) od temperature za elektro čelik M120 u 10 M NaOH + 5 M KOH pri konstantnom potencijalu 0,650 V prema Hg/HgO.

Figure 3. Dependence of current density of the process of ferrate(VI) synthesis on temperature for electrical steel M120 in 10 M NaOH + 5 M KOH at constant potential of 0.650 V against Hg/HgO.



Slika 4. Zavisnost iskorišćenja struje sinteze ferata(VI) od temperature za elektro čelik M120 u 10 M NaOH + 5 M KOH pri konstantnom potencijalu 0,650V prema Hg/HgO.

Figure 4. Dependence of current efficiency of ferrate(VI) synthesis on temperature for electrical steel M120 in 10 M NaOH + 5 M KOH at constant potential of 0.650 V against Hg/HgO.

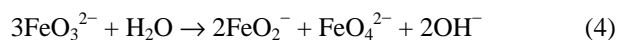
porasta temperature elektrolita na brzinu procesa sinteze ferata(VI).

Povećanje temperature elektrolita utiče povoljno na prinos reakcije jer se smanjuje energija aktivacije reakcije sa njenim porastom, a poboljšavaju fizičko-hemijske osobine elektrolita (difuzija, provodnost, rastvorljivost proizvoda korozije). Sve to se odražava pozitivno na stanje površine elektrode u smislu stvaranja povoljnih uslova za sintezu ferata(VI). Tako je pimećeno u prethodnom radu [1] da se tek zagrevanjem elektrolita na temperaturu 55 °C jasno može uočiti oblast stvaranja i redukcije ferata(VI) na elektrodi od čistog gvožđa, što je na sobnoj temperaturi jedva primetno. Rast temperature pogoduje i procesu depasivacije anode, jer na povišenim temperaturama dolazi do jače hemijske interakcije gvožđe(III)oksid-hidroksida (γ -FeOOH, δ -FeOOH i γ -Fe₂O₃) iz anodnog sloja sa OH⁻ uz nastajanje bolje rastvornih jedinjenja gvožđa [16]. Time se oslobađa anodna površina za dalje rastvaranje u transpasivnoj oblasti i povećava gustine struje sinteze ferata(VI), odnosno povećava iskorišćenje struje zbog smanjenja parcijalne struje reakcije izdvajanja kiseonika. Ipak, uočava se sa slike 4 da postoji maksimum iskorišćenja struje sa porastom temperature posle koga dolazi do postepenog pada iskorišćenja struje. Takvo ponašanje, smanjenje iskorišćenja struje, može da se objasni povećanjem brzine raspada ferata sa povećanjem temperature, kao i smanjenjem prenapetosti reakcije izdvajanja kiseonika sa porastom temperature, što logično dovodi do smanjenja efikasnosti sinteze ferata(VI).

Ispitan je i uticaj strujanja elektrolita na efikasnost elektrohemijske sinteze ferata(VI). Zato je urađen set eksperimenata sinteze u mirnom elektrolitu i upoređen sa dobijenim rezultatima u uslovima strujanja elektrolita, tabela 5. Na osnovu rezultata primećeno je da taj uticaj nije mnogo izražen kada je korišćen koncentrovani elektrolit, 14 M NaOH, ali je on značajniji kada se u elektrolit doda KOH, što je verovatno posledica zadržavanja slabo rastvornog kalijum-ferata(VI) na površini elektrode u mirnom elektrolitu.

Na osnovu izvedenih ispitivanja može da se zaključi da uticaj strujanja elektrolita nije od presudne važnosti za efikasnost elektrohemijske sinteze ferata(VI) u alkalnim rastvorima iz dva razloga: prvi je da se radi o koncentrovanim rastvorima na povišenoj temperaturi u kojima je rastvorljivost ferata nastalih na anodi velika, pa ne

pasiviraju površinu elektrode, i drugi da brzinu zbirne reakcije sinteze ferata(VI) kontroliše spori stupanj, hemijsko raspadanja Fe⁴⁺ jedinjenja, koji se odigrava na elektrodnoj površini prema jednačini (4):



Na proces spontanog raspada FeO₃²⁻ ne mogu bitno da utiču pojave transporta reagujućih vrsta iz rastvora ka elektrodi osim vode koja je dostupna [1]. FeO₂⁻ ponovo učestvuje u reakcionom nizu na površini elektrode, a feratni anjon se lako rastvara u elektrolitu. Kada se kao radni elektrolit koristi KOH, mešanje omogućava brže odvođenje produkata kalijum ferata sa površine elektrode, odnosno sprečava pasiviranje površine elektrode.

ZAKLJUČAK

U ovom radu su razmotreni uticaji najvažnijih parametara na efikasnost procesa elektrohemijske sinteze ferata(VI). Parametri koji imaju presudan uticaj na efikasnost elektrohemijske sinteze ferata(VI) jesu: režim kontrole električnih veličina, izbor hemijskog sastava radnog elektrolita, radna temperatura elektrolita, hemijski sastav anodnog materijala i cirkulacija elektrolita.

Na osnovu analize dobijenih rezultata pokazano je da se najveće iskorišćenje struje i najveći prinos ferata(VI) dobija pri korišćenju anoda od legura gvožđa sa niskim sadržajem ugljenika i drugih legiranih komponenti, ali, što je presudno, sa povećanim sadržajem silicijuma od 3–4% Si (elektro čelici).

Pokazano je i da su iskorišćenja struje značajno manja kada su u anodi od legure gvožđa prisutne primese mangana, hroma i nikla, kao što je pokazano na primeru konstrukcionog čelika.

Pokazano je da postoji optimalna temperatura pri kojoj se dobijaju maksimalna iskorišćenja struje pri sintezi ferata(VI) i da ona u ispitivanim uslovima iznosi oko 50 °C. Dalje povećanje temperature dovodi do smanjenja prinosa ferata(VI).

Utvrđeno je da se proces elektrohemijske sinteze ferata(VI), korišćenjem anode od trafo lima M120 (elektro čelik) u 14 M NaOH, najefikasnije može kontrolisati primenom pulsirajućeg radnog režima, pri $E_{\max} = 0,8$ V i $E_{\min} = 0,5$ V prema Hg|HgO, i odnosu $t_{\max}:t_{\min} = 2:1$, ali da se slične vrednosti iskorišćenja struje, >90%, mogu dobiti i pri potenciostatskoj kontroli anodne polarizacije.

Tabela 5. Uticaj mešanja elektrolita na iskorišćenje struje u procesu sinteze ferata(VI) za elektro čelik M120 ($V = 150$ cm³, $E = 650$ mV prema Hg|HgO, $t = 55$ °C; prosečne vrednosti iz 3 merenja)

Table 5. The influence of electrolyte circulation on current yield in the process of ferrate (VI) synthesis for electrical steel M120 ($V = 150$ cm³, $E = 650$ mV against Hg|HgO, $t = 55$ °C; the average value from 3 measurements)

Elektrolit	Iskorišćenje struje pri mešanju elektrolita, $\omega = 2$ o s ⁻¹	Iskorišćenje struje bez mešanja elektrolita
10 M NaOH	92,97	89,36
10 M NaOH + 5 M KOH	95,18	86,19
14 M NaOH	96,70	94,21

Povećanje koncentracije radnog elektrolita od 10 na 14 M NaOH povoljno utiče na povećanje prinosa elektrohemijske sinteze ferata(VI) i omogućava njegovu efikasnu sintezu i na nižim temperaturama elektrolita od 20 °C.

Cirkulacija elektrolita ne može u većoj meri da poboljša efikasnost sinteze ferata(VI).

Prisustvo KOH u radnom elektrolitu smanjuje prinos ferata(VI) zbog formiranja slabo rastvornog kalijum-ferata(VI) na površini anode. Da bi se taj efekat umanjio poželjno je mešanje elektrolita i povećanje temperature elektrolita, jer se time sprečava zadržavanje kalijumferata na površini anode i njeno pasiviranje.

Zahvalnica

Ovaj rad (I i II deo) urađen je u okviru projekta TP 19029 2008/2010 koji finansira Ministarstvo nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] M.I. Čekerevac, Lj.N. Nikolić-Bujanović, M.V. Simičić, *Hem. ind.* **63** (5) (2009) 387–395.
- [2] Z. Macova, K. Bouzek, J. Hiveš, V.K. Sharma, R.J. Terryn, J.C. Baum, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 2673–2683.
- [3] A.S. Venkatadri, H.H. Bauer, W.F. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **121** (1974) 249–250.
- [4] K. Bouzek, I. Roušar, M.A. Taylor, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 925–935.
- [5] Y. Geronov, T. Tomov, S. Georgiev, *J. Appl. Electrochem.* **5** (1975) 351–358.
- [6] A. Denvir, D. Pletcher, J. Appel, *Electrochem.* **26** (1996) 815–822.
- [7] A. Denvir, D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 823–827.
- [8] K. Bouzek, I. Roušar, *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 1317–1322.
- [9] K. Bouzek, I. Roušar, M.A. Taylor, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 925–931.
- [10] K. Bouzek, I. Roušar, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 679–684.
- [11] Z. Macova, K. Bouzek, V.K. Sharma, in: *Ferrates*, V.K. Sharma, (Ed.), ACS Symp. Ser. vol. 985, 2008, p. 52.
- [12] F. Beck, R. Kaus, M. Oberst, *Electrochim. Acta* **30** (2) (1985) 173–183.
- [13] J.-Y. Zou, D.-T. Chin, *Electrochim. Acta* **33** (1988) 477–485.
- [14] W. He, J. Wang, H. Shao, J. Zhang, C. Cao, *Electrochem. Commun.* **7** (2005) 607–611.
- [15] J.M. Schreyer, G.W. Thompson, L.T. Ockerman, *Anal. Chem.* **22** (1950) 1426–1427.
- [16] A.B. Shein, I.L. Rakityanskaya, S.F. Lomaeva, *Prot. Met.* **43** (2007) 54–58.
- [17] G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*, Kluwer, New York, 2001, p. 60.
- [18] T. Yokoyama, T. Shimono, T. Tarutani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57** (1984) 2315–2316.

SUMMARY**INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF FERRATE**

Part II: Optimization of the process parameters

Milan I. Čekerevac¹, Ljiljana N. Nikolić-Bujanović¹, Anja B. Jokić², Miloš V. Simičić¹¹IHS Techno-experts d.o.o, Research and Development Centre, Batajnički put 23, 11080 Beograd, Serbia²Faculty of Science, Lole Ribara 29, Kosovska Mitrovica, Serbia

(Scientific paper)

In part one of the two-part series, electrochemical generation of ferrate in strongly alkaline solution (10–15 M) of NaOH and KOH in wide range of electrode potentials, between hydrogen evolution and oxygen evolution reaction, was investigated and discussed. (Hem. ind. **63** (2009) 385–395). In this part, optimization of electrolysis parameters of ferrate(VI) synthesis is elaborated. The most important process parameters which affect the efficiency of ferrate generation are: anode material, alkaline electrolyte concentration, regime of electrical potential control, current density and electrolyte temperature. An optimum current efficiency and yield of ferrate(VI) synthesis are obtained when electrical steel with 3 wt.% of silicon is applied as anode material. The lowest current efficiency is observed for anodes made of structural steel with high concentration of manganese, chromium and nickel. The influence of alloying elements on the process of electrochemical synthesis of ferrate(VI) is discussed in terms of their influence on formation and stability of anodic passive layer and oxygen evolution reaction. The current efficiency increases with the increase of the bulk electrolyte concentration from 10 M NaOH and KOH and shows its maximum value for the 14 M NaOH. The increase in temperature causes the increase in yield of ferrate(VI), which has a maximal value at about 50 °C, and after that, at higher temperatures, ferrate (VI) instability causes the yield to decrease. Considering the influence of electrical regime control it is observed that the maximum yield of ferrate(VI) can be achieved with constant anodic potential of about 0.65 V *versus* Hg|HgO and with pulsating potential, $E_{\max} = 0.8$ V and $E_{\min} = 0.5$ V *versus* Hg|HgO, and pulse duration ration of $t_{\max}:t_{\min} = 2:1$. Circulation of electrolyte shows relatively small, but positive, effect on the synthesis efficiency, particularly in cases when potassium hydroxide is present in the electrolyte.

Ključne reči: Čelik • Ferat(VI) • Elektrohemijaska sinteza • Transpasivno rastvaranje • Koncentrovani alkalni rastvor

Key words: Steel • Ferrate(VI) • Electrochemical synthesis • Transpassive dissolution • Concentrated alkaline solution