



УДК 544.65

DOI: 10.31643/2021/6445.28



МРНТИ 31.15.33

## Dissolution of iron in sodium chloride solution during alternating current polarization

<sup>1</sup> Bayeshova A., <sup>2</sup> Bayeshov A., <sup>1\*</sup> Kadirbayeva A., <sup>1</sup> Zhumabay F.

<sup>1</sup> NJSC "Al-Farabi Kazakh National University", Center of Physico-Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup> "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry" JSC, Almaty, Kazakhstan

\* Corresponding author email: [altinay\\_aidyn2789@mail.ru](mailto:altinay_aidyn2789@mail.ru)

### ABSTRACT

Iron compounds are widely used in many industries and engineering, and even in medicine. The existing methods of obtaining iron compounds are multi-stage and complex. The purpose of this work is to obtain iron (II) hydroxide and oxide from metal waste under alternating current action using one and two half-cycles. For the first time, the electrochemical behavior of iron electrode was studied by electrolysis method during alternating current polarization of industrial frequency in sodium chloride solutions. The iron polarization was carried out in pair with titanium, while the current density on the iron electrode varied in the range of 200-1200 A/m<sup>2</sup>, and on the titanium is in the range of 20-100 kA/m<sup>2</sup>. It is established that in the anode half-cycle of alternating current, iron is oxidized to form divalent ions. At this moment, the titanium electrode is in the cathode half-cycle, hydrogen is released on it, hydroxyl ions are formed in the cathode space. In the solution, ions interact with iron (II) ions to produce iron hydroxide. At temperatures above 60°C, iron (II) hydroxide is dehydrated with the production of iron (II) oxide. The electrolysis was carried out in two electrolyzers connected to each other in parallel with the immersion of pair of "titanium-iron" electrodes into each electrolyzer. The iron dissolution occurs simultaneously in two half-cycles of alternating current and this approach is proposed for the first time. The process productivity increases by more than 1.5 times.

**Keywords:** iron, titanium, electrode, alternating current, two half-cycles, hydroxide, iron oxide.

Received: 16 June 2021

Peer reviewed: 22 July 2021

Accepted: 04 August 2021

### Information about authors:

**Bayeshova Azhar**

doctor of technical sciences, professor. NJSC "Al-Farabi Kazakh National University", professor of general and inorganic chemistry, Almaty, Kazakhstan. Email: [Azhar.Baeshova@kaznu.kz](mailto:Azhar.Baeshova@kaznu.kz), [azhar\\_b@bk.ru](mailto:azhar_b@bk.ru), orcid id: <https://orcid.org/0000-0002-9076-8130>

**Bayeshov Abduali**

doctor of chemical sciences, professor, academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry" JSC, Head of the laboratory of electrochemical technologies, Almaty, Kazakhstan. Email: [bayeshov@mail.ru](mailto:bayeshov@mail.ru); orcid id: <https://orcid.org/0000-0003-0745-039X>

**Kadirbayeva Altynay**

PhD, senior researcher, NJSC "Al-Farabi Kazakh National University", Center of Physico-Chemical Methods of Research and Analysis, E-mail: [altinay\\_aidyn2789@mail.ru](mailto:altinay_aidyn2789@mail.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0702-1114>

**Zhumabay Fatima**

PhD student of NJSC "Al-Farabi Kazakh National University", E-mail: [zhumabay\\_fati@mail.ru](mailto:zhumabay_fati@mail.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8914-9375>

## Растворение железа в растворе хлорида натрия при поляризации переменным током

<sup>1</sup> Баешова А.К., <sup>2</sup> Баешов А., <sup>1\*</sup> Кадирбаева А.С., <sup>1</sup> Жұмабай Ф.М.

<sup>1</sup> НАО «Казахский Национальный университет имени аль-Фараби», Центр физико-химических методов анализа, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан

\* Электронная почта автора: [altinay\\_aidyn2789@mail.ru](mailto:altinay_aidyn2789@mail.ru)

Поступила: 16 июня 2021 Рецензирование: 22 июля 2021 Принята в печать: 04 августа 2021	<p><b>АННОТАЦИЯ</b></p> <p>Соединения железа находят широкое применение во многих отраслях промышленности и техники, и даже в медицине. Существующие способы получения соединений железа многостадийны и сложны. Целью данной работы является получение гидроксида и оксида железа (II) из металлических отходов под действием переменного тока с использованием одного и двух его полупериодов. Впервые исследовано электрохимическое поведение железного электрода методом электролиза при поляризации переменным током промышленной частоты в водных растворах хлорида натрия. Поляризацию железа проводили в паре с титаном, при этом плотность тока на железном электроде изменялась в интервале 200-1200 А/м<sup>2</sup>, а на титановом – в пределах 20-100 кА/м<sup>2</sup>. Установлено, что в анодном полупериоде переменного тока железо окисляется с образованием двухвалентных ионов. В этот момент титановый электрод находится в катодном полупериоде, на нем выделяется водород, в прикатодном пространстве образуются гидроксил-ионы. В растворе гидроксил-ионы взаимодействуют с ионами железа (II) с образованием гидроксида. При температурах выше 60°С происходит дегидратация гидроксида железа (II) с формированием оксида железа. Проведен электролиз в двух электролизерах, соединенных между собой параллельно с погружением в каждый электролизер пары электродов «титан-железо». При этом растворение железа происходит одновременно в двух полупериодах переменного тока – этот подход предлагается впервые. Производительность процесса повышается более, чем в 1,5 раза.</p> <p><b>Ключевые слова:</b> железо, титан, электрод, переменный ток, два полупериода, гидроксид, оксид железа.</p>
<b>Башова Ажар Коспановна</b>	<p><b>Информация об авторах:</b></p> <p>доктор технических наук, профессор, НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби», профессор кафедры общей и неорганической химии, Алматы, Казахстан. Email: Azhar.Baeshova@kaznu.kz, azhar_b@bk.ru, orcid id: <a href="https://orcid.org/0000-0002-9076-8130">https://orcid.org/0000-0002-9076-8130</a></p>
<b>Башов Абдуали</b>	<p>доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, заведующий лабораторией электрохимических технологий, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан. . Email: bayeshov@mail.ru orcid id: <a href="https://orcid.org/0000-0003-0745-039X">https://orcid.org/0000-0003-0745-039X</a></p>
<b>Кадирбаева Алтынай Сарсеновна</b>	<p>PhD, с.н.с., НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби», Центр физико-химических методов анализа, Алматы, Казахстан. E-mail: altinay_aidyn2789@mail.ru ORCID ID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-0702-1114">https://orcid.org/0000-0003-0702-1114</a></p>
<b>Жумабай Фатима Мухамбетжанқызы</b>	<p>PhD докторант НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби» Алматы, Казахстан. E-mail: zhumabay_fati@mail.ru; ORCID ID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-8914-9375">https://orcid.org/0000-0002-8914-9375</a></p>

## Введение

В настоящее время производство химических соединений в Казахстане в основном сводится к выпуску продукции базовой химии. Внимание уделяется производству неорганических кислот и оснований, которые используются в процессах добычи и переработки полезных ископаемых, в получении различных видов минеральных удобрений. Кроме того, продукты базовой химии применяются в лакокрасочной промышленности, в производстве взрывчатых веществ, мощных средств. В то же время промышленность и другие секторы экономики нуждаются в различных солях, оксидах, гидроксидах металлов, в том числе, в соединениях железа.

Соединения железа находят широкое применение в самых разных отраслях техники и

промышленности и даже в медицине. Сульфаты, хлориды железа могут быть применены в качестве коагулянтов при очистке сточных загрязненных вод. Хлорид железа (III) широко используется в органическом синтезе в качестве идеальной кислоты Льюиса, поскольку он является недорогим, эффективным, стабильным, экологически чистым и удобным агентом для нескольких полезных реакций, таких как полимеризация, окисление, окислительные соединения, восстановление, образование связей С-С связей и в качестве реагента на ключевых стадиях синтеза природных продуктов [1]. В последнее время много внимания обращается на синтез гетероциклов со структурным разнообразием, которые катализируются хлоридом железа (III). Авторы обзора [2] отмечают, что железные катализаторы являются одними из самых дешевых и легко доступных в синтезе

гетероциклических соединений. Важность этих синтезов заключена в том, что гетероциклы являются разнообразным и важным классом молекул, которые повсеместно встречаются в различных синтетических лекарствах, биологически активных природных продуктах, фармацевтических препаратах и агрохимикатах. Не менее широко используются оксиды и гидроксиды железа. Гидроксид железа (II), применяется в качестве исходного материала для получения железистоокисных пигментов. Оксид железа участвует в доменном процессе выплавки чугуна. Применяется как компонент керамики и минеральных красок. В пищевой промышленности широко используется в качестве пищевого красителя под номером E172 [3-5].

Традиционные способы получения оксидов железа предусматривают применение высоких температур, вредных газов или вакуума и др. В классических источниках литературы [6-8] приводятся следующие способы получения оксида железа (II): нагревание железа при низком парциальном давлении кислорода, разложение оксалата железа (II) в вакууме, взаимодействие железа с оксидом железа (III) или оксидом железа (II,III), восстановление оксида железа (III) угарным газом, термическое разложение оксида железа (II,III), термическое разложение гидроксида железа (II) без доступа воздуха, термическое разложение карбоната железа (II) без доступа воздуха. Как видно, известные способы отличаются тем, что условия получения оксидов железа требуют высоких температур, применения вакуума и т.д.

Существующие способы получения соединений железа многостадийны и сложны. Традиционным химическим технологиям присущи многие недостатки: образование большого количества сильнозагрязнённых сточных вод; накопление значительного количества трудноутилизуемых отходов минеральных солей, а также сложность создания унифицированных производств с быстрой сменой ассортимента производимых малотоннажных продуктов, обусловленная разнообразием необходимых окислителей или восстановителей [9]. Эти недостатки приводят к серьёзным экологическим последствиям. В этой связи ведутся исследования, направленные на разработку новых способов получения оксидов железа. Например, наночастицы оксида железа были успешно получены путем смешивания

соли хлорида железа (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) с экстрактом листьев хны простым химическим методом с применением и без применения импульсной лазерной абляции (PLA) (Nd-YAG) [10].

Целью нашей работы является получение гидроксида и оксида железа (II) из металлических отходов под действием переменного тока с использованием одного и двух полупериодов переменного тока.

Электрохимические способы имеют преимущества перед химическими. Применение электрохимических процессов, позволяют отказаться от применения химических окислителей и восстановителей, существенно сокращают или полностью исключают образование отходов минеральных солей, способствуют более эффективному использованию исходного сырья и материалов. Замена химических стадий на электрохимические в процессах синтеза неорганических и органических веществ позволяет:

- разрабатывать унифицированные технологические схемы производства различных веществ (вследствие универсальности окислителя и восстановителя – электрического тока);
- селективно осуществлять процесс, благодаря возможности установления требуемого значения потенциала электрода;
- снижать количество сточных вод и отходов за счёт создания технологий с замкнутым циклом водопользования и исключения химических окислителей или восстановителей.
- осуществлять синтез более чистых соединений.

Однако во многих случаях применение электрохимических процессов ограничиваются тем, что часто происходит пассивация электродов и производительность становится низкой.

В данной работе оригинальным результатом является то, что одновременно используются два электролизера, соединенные друг с другом параллельно (с точки зрения создания электрохимических цепей). Процесс организован таким образом, что растворение железных электродов протекает в каждом электролизере и в анодном, и в катодном полупериоде, т.е. происходит интенсификация процесса. В каждом электролизере происходит образование гидроксида железа, который далее

подвергается дегидратации с формированием оксида железа (II) в зависимости от условий электролиза. Такие результаты получены впервые, т.е. они являются новыми и оригинальными и позволяют разработать принципиально новый упрощенный способ получения соединений железа. Отмечаем, что осуществление целенаправленного электролиза под действием переменного тока с получением продуктов электролиза с высоким выходом по току, является новым результатом.

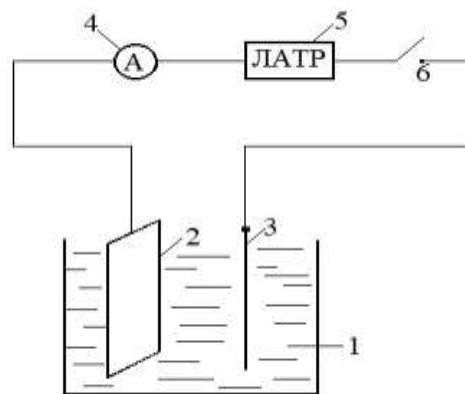
### Экспериментальная часть

Исследование процесса электролиза вели в стеклянном электролизере. Electroдами служили железо и титан. Были использованы железные электроды марки «сталь-3» с чистотой 97,1% и железо «Армко» с чистотой 99,2%. Результаты практически не отличались. В этой связи приведены результаты, полученные при применении железного электрода марки «сталь-3». Титановый электрод изготовлен из листа титана марки BT1-0 с чистотой 99,7%. В качестве электролита выбран водный раствор хлорида натрия. Электролиз вели при поляризации переменным током промышленной частоты (50 Гц). Принципиальная схема установки для растворения железа в одном полупериоде переменного тока представлена на рисунке 1.

Вторая часть экспериментов, посвященных процессу растворения железа в растворе хлорида натрия осуществлялась в двух электролизерах, соединенных между собой параллельно. В этом случае растворение железа происходило и в анодном, и в катодном полупериодах переменного тока. Для проведения таких процессов нами впервые использована установка, приведенная на рисунке 2.

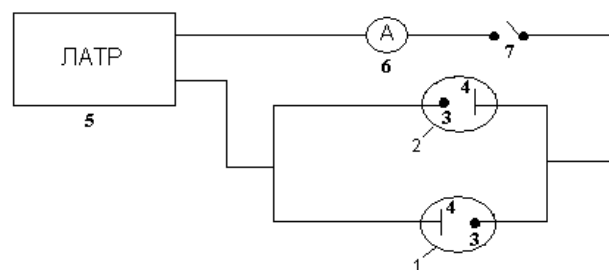
В каждый электролизер погружается пара электродов «титан и железо». Титановый электрод используется в виде тонкой проволоки, железный электрод – в виде пластины. Порядок расположения электродов в двух электролизерах различается. Электролизеры условно называем «первый» и «второй», также электроды условно называем «первый электрод» и «второй электрод». В первом электролизере первым электродом служит железо, вторым – титан. Во втором электролизере электроды располагают наоборот, т.е. первым электродом является титан, вторым

– железо. Подача переменного тока осуществляется и регулируется с помощью лабораторного автотрансформатора ЛАТР. При пропускании переменного тока через электрохимическую цепь каждый электрод в двух электролизерах попеременно находится то в анодном, то в катодном полупериоде.



**Рисунок 1** - Принципиальная схема установки для растворения железа в анодном полупериоде переменного тока.

1-электролизер; 2- железный электрод; 3 – титановый электрод; 4 – амперметр; 5- ЛАТР; 6-ключ



**Рисунок 2** - Принципиальная схема установки для растворения железа и в анодном, и катодном полупериодах промышленного переменного тока: 1 и 2 – первый и второй электролизеры; 3 – железные электроды; 4 – титановые электроды; 5 – источник переменного тока; 6 – амперметр; 7 – ключ

Согласно приведенной схеме (рисунок 2), в первом электролизере (1) первым электродом является железо (4), вторым электродом – титан (3). Во втором электролизере (2) первым электродом является титан (3), вторым – железо (4).

Электролизеры заполняли раствором хлорида натрия. Затем поляризовали промышленным переменным током через ЛАТР (5). Электролиз проводили при различных плотностях тока на титановом и железном

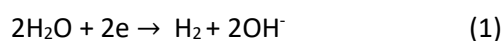
электродах. Выход по току растворения железа рассчитывали на анодный полупериод переменного тока отдельно для каждого электролизера.

В процессе электролиза в обоих электролизерах при температурах ниже 50°C наблюдается образование гидроксида железа (II), а выше этой температуры – оксид железа (II).

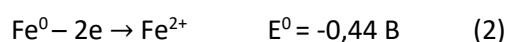
### Обсуждение результатов

При проведении электролиза в водном растворе хлорида натрия при поляризации железного электрода в паре с титановым электродом переменным током промышленной частоты 50 Гц наблюдается интенсивное растворение железного электрода с последующим образованием гидроксида и оксида железа (II) в зависимости от условий электролиза. Растворение железа вели в электролизере без разделения электродных пространств сначала при комнатной температуре и далее при более высоких температурах при поляризации переменным током.

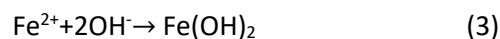
В процессе электролиза в начале анодного полупериода переменного тока на поверхности титанового электрода сразу же формируется оксидная пленка, обладающая полупроводниковыми (вентильными) свойствами, которая приводит к прекращению протекания электрического тока в электрохимической цепи в этом направлении. В этот момент железный электрод находится в катодном полупериоде и, соответственно, никакие электрохимические процессы на нем не протекают. А в тот момент, когда титановый электрод находится в катодном полупериоде переменного тока, на нем восстанавливаются молекулы воды и выделяется водород:



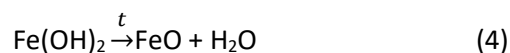
В этот момент железный электрод находится в анодном полупериоде и растворяется с образованием ионов железа (II):



В объеме раствора ионы железа и гидроксил-ионы, образовавшиеся по реакциям (1) и (2), взаимодействуют между собой и в результате формируется гидроксид железа (II) по реакции (3):



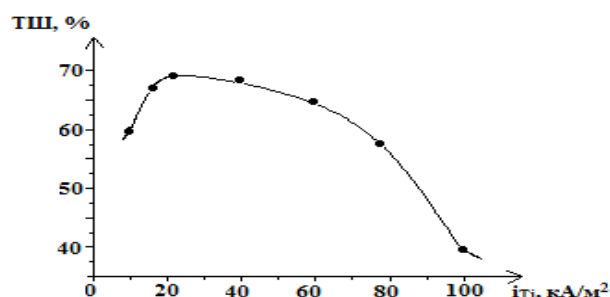
Следует отметить, что при повышении температуры (выше 50°C) гидроксид железа может подвергаться дегидратации и, соответственно, может образоваться оксид железа (II):



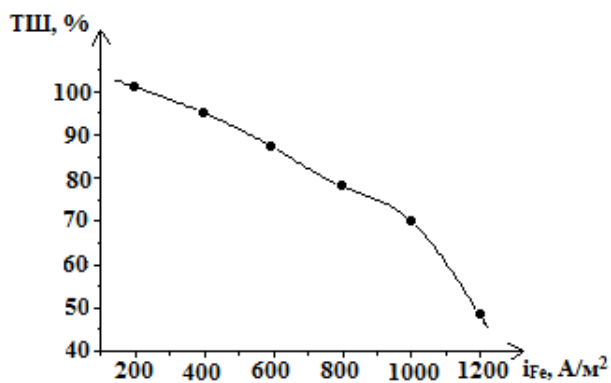
При проведении электролиза в данном случае производительность процесса была достаточно низкая, это связано с тем, что гидроксид железа (II) образуется только в одном полупериоде (в анодном) переменного тока и выход по току не превышает 80%.

Исследовано влияние плотности тока на титановом и железном электродах, концентрации хлорида натрия и температуры электролита на выход по току растворения железного электрода. Как показали экспериментальные данные, в растворе хлорида натрия с концентрацией 200 г/л при использовании электрода из железа с площадью поверхности, равной 10 см<sup>2</sup> и проволочного титанового электрода, происходит интенсивное растворение железного электрода. Из рисунка 3 видно, что при изменении плотности тока на титановом электроде в пределах 5-20 кА/м<sup>2</sup> наблюдается повышение выхода по току до 70%, и далее в интервале плотностей тока 20-100 кА/м<sup>2</sup> выход по току снижается до 40%.

На рисунке 4 приведена зависимость выхода по току растворения железа от плотности тока на железном электроде. При плотности тока 200 А/м<sup>2</sup> выход по току растворения железа практически составляет 100% и далее в интервале плотностей тока 200-1200 А/м<sup>2</sup> выход по току снижается.

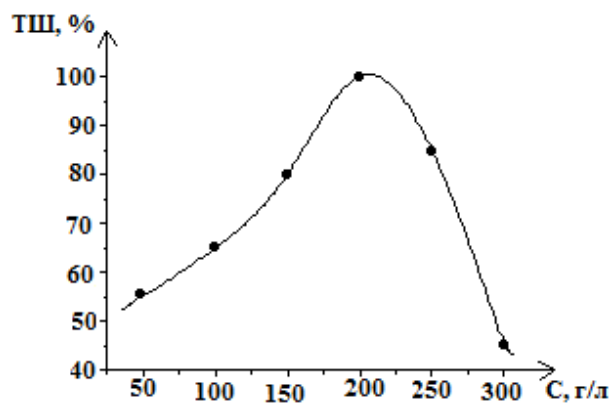


**Рисунок 3** - Влияние плотности тока на титановом электроде на выход по току растворения железного электрода в водном растворе хлорида натрия при  $i_{Fe} = 1000 \text{ А/м}^2$ ,  $C(\text{NaCl}) = 200 \text{ г/л}$ ,  $\tau = 0,5 \text{ час}$ .



**Рисунок 4** - Влияние плотности тока на железном электроде на выход по току растворения железа в водных растворах хлорида натрия при  $i_{Ti} = 20 \text{ кА/м}^2$ ,  $C(\text{NaCl}) = 200 \text{ г/л}$ ,  $\tau = 0,5 \text{ час}$ .

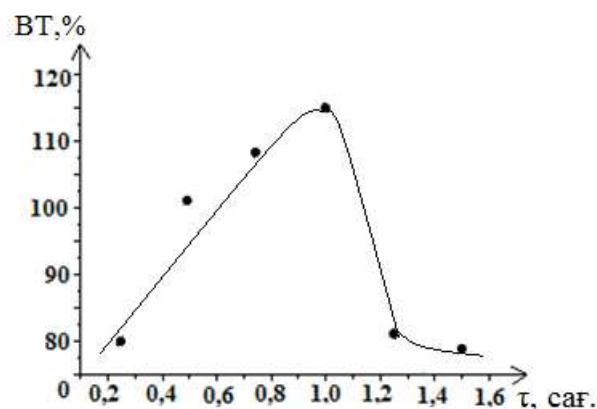
Концентрация хлорида натрия оказывает существенное влияние на величину выхода по току растворения железа. Наиболее высокое значение этого показателя (100%) наблюдается при концентрации хлорида натрия, равной 200 г/л. Дальнейшее повышение концентрации электролита приводит к уменьшению выхода по току растворения железа от 100% до 45% (рис.5). Это можно объяснить тем, что, по-видимому, с увеличением концентрации хлорида натрия на поверхности титанового электрода начинают формироваться оксидные пленки титана ( $Ti_xO_y$ ) с более слабыми вентильными свойствами.



**Рисунок 5** - Влияние концентрации хлорида натрия на выход по току растворения железа при  $i_{Ti} = 20 \text{ кА/м}^2$ ,  $i_{Fe} = 1000 \text{ А/м}^2$ ,  $\tau = 0,5 \text{ час}$

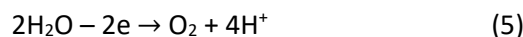
Изучено влияние продолжительности опыта на выход по току растворения железа. Время электролиза изменялось в пределах 0,25 - 1,5 час. Из рисунка 6 видно, что кривая зависимости проходит через максимум. В данных условиях эксперимента максимальный выход по току растворения железа достигается практически за

1 час и доходит примерно до 115%. При продолжении электролиза более 1 часа происходит уменьшение выхода по току растворения железа и в течение 1,5 час ВТ снижается до 81%. Это, по-видимому, связано с пассивацией поверхности железного электрода продуктами электролиза.



**Рисунок 6** - Влияние продолжительности электролиза (час) на выход по току растворения железа в водных растворах хлорида натрия при  $i_{Ti} = 20 \text{ кА/м}^2$ ,  $i_{Fe} = 1000 \text{ А/м}^2$ ,  $C(\text{NaCl}) = 200 \text{ г/л}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$

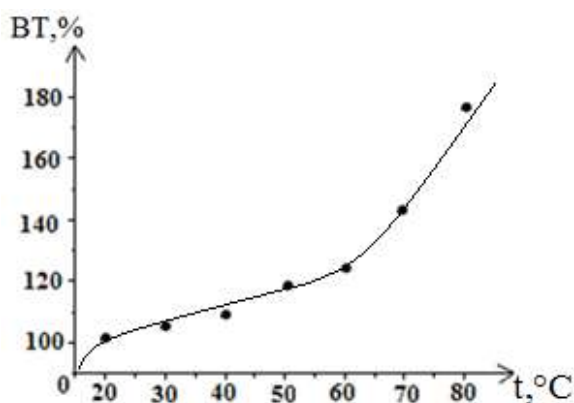
На рисунке 7 приведена кривая зависимости выхода по току растворения железа от температуры. Следует отметить, что при температурах  $50-60^\circ\text{C}$  и выше, начинают формироваться оксиды железа согласно реакции (4). В интервале температур  $20-80^\circ\text{C}$  кажущийся выход по току превышает 100%. Это явление объясняется тем, что в начале анодного полупериода переменного тока на поверхности железа частично окисляются молекулы воды по реакции:



при этом электролит в приэлектродном пространстве подкисляется и в этой связи происходит химическое растворение железа. Кроме того, кислород, образовавшийся по реакции (5), может окислять железо, поверхность которого стала более активной:



Все это в целом приводит к кажущемуся повышению выхода по току. С целью повышения производительности процесса мы проводили эксперименты с использованием двух полупериодов переменного тока.



**Рисунок 7** - Влияние температуры раствора на выход по току растворения железа при поляризации переменным током ( $i_{\text{Ti}} = 20 \text{ кА/м}^2$ ,  $i_{\text{Fe}} = 1000 \text{ А/м}^2$ ,  $\text{C}(\text{NaCl}) = 200 \text{ г/л}$ )

Эффективность процесса образования гидроксида железа увеличивается вследствие того, что в электрохимической цепи к первому электролизеру параллельно присоединяется второй электролизер и используется второй полупериод переменного тока.

В том случае, когда в первом электролизере железный электрод (3) находится в анодном полупериоде, он растворяется с образованием ионов железа по реакции (2). В этот момент титановый электрод находится в катодном полупериоде и на его поверхности выделяется водород по реакции (1), а в приэлектродном пространстве образуются гидроксил-ионы. Соответственно, в межэлектродном пространстве ионы железа (II) и гидроксил-ионы взаимодействуют с образованием гидроксида железа по реакции (3).

Отмечаем, что по цепи протекает переменный ток с частотой 50 Гц, в этой связи постоянно происходит смена направления тока. И в том случае, когда в первом электролизере железный электрод находится в катодном полупериоде, а титановый – в анодном, на поверхности проволочного титанового электрода при высоких плотностях тока мгновенно формируется тонкий оксидный слой, имеющий состав  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ . Эта оксидная пленка обладает полупроводниковыми свойствами и протекание тока в этом направлении через этот электролизер прекращается. В этот момент ток начинает протекать через второй электролизер и, так как в параллельно соединенном втором электролизере железный электрод находится в анодном полупериоде, он растворяется с образованием ионов железа (II) по реакции (2).

Титановый электрод в этот момент находится в катодном полупериоде и на его поверхности выделяется водород по реакции (1). Затем по химической реакции (3) образуется гидроксид железа (II).

Описанный цикл повторяется в двух электролизерах в каждом полном периоде переменного тока с частотой 50 Гц с образованием гидроксида железа (II). Соответственно, повышается производительность процесса образования данного соединения.

Исследовано влияние плотности тока на титановых и железных электродах в каждом электролизере на выход по току растворения железа.

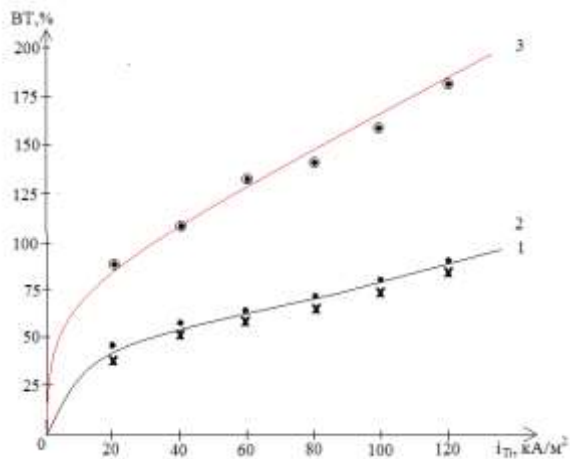
На рисунке 8 приведены кривые зависимости выхода по току растворения железного электрода от плотности тока на титановом электроде при поляризации пары электродов «титан-железо» переменным током в двух электролизерах в растворе хлорида натрия. Величины выхода по току растворения каждого железного электрода практически имеют одинаковые значения. Суммарный кажущийся выход по току возрастает с повышением плотности тока на титановом электроде и достигает 181,1%. В данном случае также, как и в опытах, проведенных в одном электролизере, имеет место химическое растворение железа и кажущийся выход по току имеет высокое значение.

Зависимости, приведенные на рисунке 9 отражают характер влияния плотности тока на железном электроде на выход по току растворения железа. В интервале плотностей тока 20-120  $\text{А/м}^2$  происходит уменьшение выхода по току растворения железа, как отдельно взятых электродов, так и в суммарном виде.

Как показывают результаты исследований, величина выхода по току растворения железа в каждом электролизере зависит от плотности тока на титановом и железном электродах. Характер влияния плотности тока на титановом и железном электродах на выход по току растворения железа в каждом электролизере и в суммарном виде отражен графически (рисунки 8 и 9).

Как видно из зависимостей, приведенных на рисунках 8 и 9 в оптимальных условиях экспериментов выход по току растворения железных электродов, т.е. выход по току

образования гидроксида железа (II) в каждом электролизере превышает 70%. Эта величина ВТ наблюдается при плотностях тока, равных 80-120  $\text{кА/м}^2$  на титановом электроде и при плотностях тока на железном электроде, равных 800-1000  $\text{А/м}^2$ .



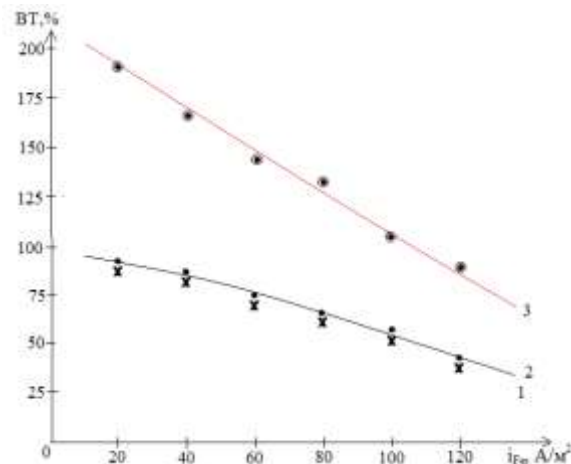
- 1- (x) -выход по току растворения железа в первом электролизере  
 2- (•) -выход по току растворения железа во втором электролизере  
 3- (⊙) - суммарный выход по току растворения железа в двух электролизерах  
 $i_{Fe} = 1000 \text{ А/м}^2$ ,  $C(\text{NaCl}) = 200 \text{ г/л}$ ,  $\tau = 0,5 \text{ час}$

**Рисунок 8** - Влияние плотности тока на титановом электроде на выход по току растворения железа при поляризации пары электродов «титан-железо» в двух электролизерах

Следует отметить, что при проведениях вышеуказанных исследований нами обнаружено такое явление. Результаты, полученные при электролизе только в одном электролизере, показали, что с повышением плотности тока на титановом электроде в пределах 20-120  $\text{кА/м}^2$  выход по току растворения железа с образованием гидроксида железа (II) уменьшается. А при проведении электролиза в двух параллельно соединенных электролизерах, наоборот, данный показатель увеличивается. В данный момент затрудняемся объяснить обнаруженное явление, видимо необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, нами впервые предлагается использование одновременно двух полупериодов переменного тока для электрохимического растворения железных электродов с последующим формированием

гидроксида железа (II), что позволяет повысить производительность синтеза данного соединения более, чем в 1,5 раза, т.е. кажущийся ВТ растворения железа в целом превышает 160 %.



- 1-(x) -выход по току растворения железа в первом электролизере  
 2-(•) -выход по току растворения железа во втором электролизере  
 3-(⊙) - суммарный выход по току растворения железа в двух электролизерах  
 $i_{Ti} = 20 \text{ кА/м}^2$ ,  $C(\text{NaCl}) = 200 \text{ г/л}$ ,  $\tau = 0,5 \text{ час}$

**Рисунок 9** - Влияние плотности тока на железных электродах на выход по току растворения железа при поляризации пары электродов «титан-железо» в двух электролизерах в растворе хлорида натрия.

Мы полагаем, что на основании приведенных результатов можно получать оксиды и гидроксиды железа из отходов промышленности в виде лома, кусков и т.д.

Эффективность и экономичность результатов можно обосновать следующими примерами: стоимость лома железа составляет 50-60  $\text{тг/кг}$ , расход электроэнергии при поляризации переменным током можно оценить следующим образом: для растворения 1 кг железа (при электрохимическом эквиваленте реакции  $\text{Fe} - 2e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , равной 1,05  $\text{г/А·час}$ , необходимо 1 квт·ч, т.е. стоимость не более 30 тенге. В то же время в настоящее время стоимость соединений железа колеблется в пределах 3000  $\text{тг/кг}$  и более (в зависимости от чистоты реагента). В этой связи считаем, что создание технологии получения соединений железа с использованием дешевого промышленного переменного тока может стать достаточно рентабельным.



В настоящее время известны способы, которые основаны на анодном растворении железа. Например, для того, чтобы получить оксиды и гидроксиды железа из его лома, требуется первоначально анодно растворить железо в солянокислых или серноокислых растворах. При этом процесс осуществляется в электролизерах с разделенными электродными пространствами под действием постоянного тока. Для разделения применяется мембрана. Как видно, для проведения такого процесса необходимы выпрямитель тока, мембрана (это влечет за собой дополнительные расходы и требует дополнительную площадь). Кроме того, есть способ, предусматривающий измельчение лома железа и растворение его в концентрированных растворах кислот при высокой температуре. Далее полученные растворы необходимо нейтрализовать до pH гидратообразования и т.д. Как видно, это очень сложный и многостадийный процесс. Применяются агрессивная среда, высокая температура, дополнительные реагенты.

В данной работе впервые показана возможность применения в качестве электролита раствора хлорида натрия (недорогого, неагрессивного реагента). Кроме того, процесс проводится под действием переменного тока (нет необходимости в выпрямителе) без разделения электродных пространств (мембрана не нужна) и при комнатной температуре (нет расходов на нагрев). При этом из металлического лома железа можно получить чистые соединения: гидроксиды и оксиды. Следует отметить: например, при применении раствора сульфата натрия при поляризации постоянным током анодное растворение железа не происходит, электрод пассивируется. А в растворе хлорида натрия железо растворяется с низким выходом по току и далее, с течением времени также пассивируется. Отмечаем, что решить такие проблемы позволяет только применение переменного тока.

Способ может представлять интерес и как «зеленая технология», так как применяются абсолютно безвредные реагенты и в окружающую среду не выделяются вредные газы.

**Таблица 1** - Элементный состав осадка, полученного после электролиза из раствора хлорида натрия при температуре раствора 60°C

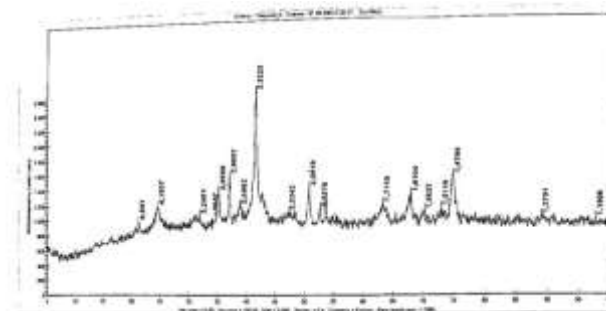
Спектр	O	Na	Al	Si	Cl	Mn	Fe	Итого
--------	---	----	----	----	----	----	----	-------

В таблице 1 приведен элементный состав осадка, полученного при температуре раствора 60°C. Отмечаем, что при повышении температуры электролита до 60°C происходит дегидратация гидроксида железа (II) с образованием оксида железа (II). Гидроксид и оксид железа (II) отделяют от раствора фильтрацией в инертной среде. А в присутствии кислорода воздуха происходит частичное окисление железа (II) до железа (III). В этой связи осадки после электролиза, полученные в атмосфере воздуха идентифицированы рентгенофазовым и элементным анализами как Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В таблице 3 приведен элементный состав осадка, полученного при температуре раствора 60°C.

Как видно из таблицы, полученный осадок в основном состоит из железа и кислорода. Среднее содержание железа составляет 71,04%, кислорода 27,90%, что соответствует стехиометрическому составу магнетита - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с учетом примесей, присутствующих в пределах 0,16-0,32%.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют (рис.10) о том, что при поляризации переменным током в основном формируется магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и кроме того присутствует в осадке α-FeO (ОН).

На рисунке 11 приведена микрофотография порошков, полученных после электролиза. Результаты изучения микрофотографии показывают, что после электролиза формируются оксиды железа с размерами частиц 1-3 мкм. имеющие сферическую форму.

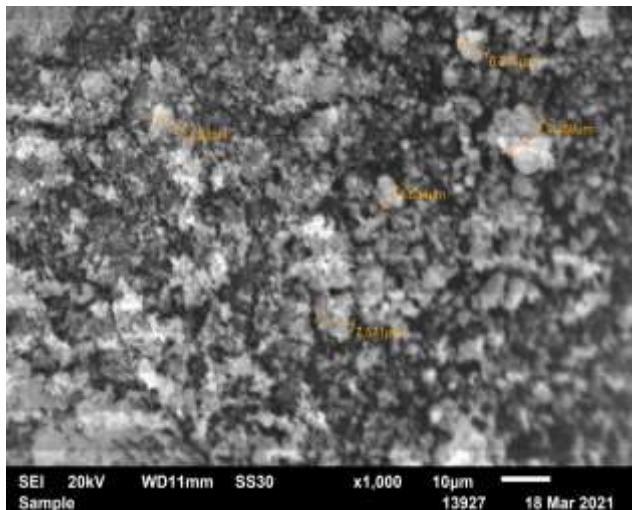


**Рисунок 10** - Рентгенограмма оксида железа полученного после электролиза переменным током промышленной частоты (обнаружены рефлексy Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> магнетит (ASTM 19-629), и рефлексy α-FeO(ОН) (ASTM 29-713), рефлекс NaCl (ASTM 5-628)

Спектр 1	28,48	0,22	0,09	0,16	0,34	0,28	70,43	100,00
Спектр 2	27,29	0,07	0,15	0,24	0,11	0,22	71,92	100,00
Спектр 3	27,92	0,18	0,15	0,24	0,27	0,47	70,77	100,00
Среднее	27,90	0,16	0,13	0,21	0,24	0,32	71,04	100,00

\*Параметры обработки (выполнен анализ всех элементов (нормализован)

Все результаты в весовых %



**Рисунок 11** - Электронная микрофотография оксида железа, полученного в растворе хлорида натрия при температуре раствора 60°C.

Таким образом, отмечаем, что в последнее время промышленный переменный ток широко применяется для получения различных неорганических соединений ряда металлов [11-13], однако при этом используется лишь один полупериод переменного тока. В предлагаемом нами способе впервые используются одновременно два полупериода переменного тока для растворения железа с последующим формированием гидроксида, оксида железа (II) и оксида железа (III). В определенных условиях может формироваться и магнетит  $Fe_3O_4$ .

### Выводы

Впервые исследовано электрохимическое поведение железного электрода в паре с титановым электродом при поляризации переменным током промышленной частоты в водных растворах хлорида натрия.

Установлено, что при поляризации пары электродов «железо-титан» в интервале плотностей тока на железном электроде 200-1200  $A/m^2$  и на титановом – в пределах 20-100  $кA/m^2$ , происходит интенсивное окисление

железа в анодном полупериоде переменного тока с образованием гидроксида и оксида железа (II). Выход по току растворения железа достигает 70%.

Проведен электролиз в двух электролизерах, соединенных между собой параллельно с погружением в каждый электролизер пары электродов «железо-титан». Показано, что в данном случае растворение железа происходит одновременно в двух полупериодах переменного тока. Впервые предлагается использование одновременно двух полупериодов переменного тока для электрохимического растворения железных электродов с последующим формированием гидроксида и оксида железа (II), что позволяет повысить производительность процесса электрохимического синтеза этих соединений более, чем в 1,5 раза. Установлено, что кажущийся выход по току растворения железа достигает 160 %.

Полученные после электролиза соединения были идентифицированы рентгенофазовым, элементным анализами, а также получены микрофотографии на электронном микроскопе. Показано, что при температурах 20-50°C формируется гидроксид железа (II), а при температурах 60°C и выше образуются оксиды железа.

**Конфликт интересов.** Конфликт интересов отсутствует.

**Благодарность.** Выражаем благодарность руководителю лаборатории физических методов исследования ИТКЭ имени Д.В. Сокольского Бродскому А.Р. и его сотрудникам за оказанную помощь.

Статья написана согласно календарного плана проекта, финансируемого МОН РК: ИРН АР 08856929. «Разработка электрохимических способов получения неорганических пигментов для лакокрасочной промышленности на основе вторичного металлургического сырья»

**Ссылка на данную статью:** Баешова А.К., Баешов А., Кадирбаева А.С., Жұмабай Ф.М. Растворение железа в растворе хлорида натрия при поляризации переменным током // *Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* -2021. №3 ( 318), стр. 51-62. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.28>

**Cite this article as:** Bayeshova A., Bayeshov A., Kadirbayeva A., Zhumabay F. Rastvoreniye zheleza v rastvore khlorida natriya pri polyarizatsii peremennym tokom [Dissolution of iron in sodium chloride solution during alternating current polarization]. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2021. Volume 3, Issue 318, pp. 51-62. (In Rus7). <https://doi.org/10.31643/2021/6445.28>

## Темірдің натрий хлориді ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезінде еруі

<sup>1</sup>Баешова А.К., <sup>2</sup>Баешов А., <sup>1</sup>Кадирбаева А.С., <sup>1</sup>Жұмабай Ф.М.

<sup>1</sup>КЕАҚ «Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті», Физика-химиялық анализ және зерттеу орталығы, Алматы, Қазақстан  
<sup>2</sup>«Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

<p>Мақала келді: 16 маусым 2021 Сараптамадан өтті: 22 шілде 2021 Қабылданды: 04 тамыз 2021</p>	<p><b>ТҮЙІНДЕМЕ</b> Темір қосылыстары өнеркәсіптің және техниканың көптеген салаларында, тіпті медицинада да кеңінен қолданылады. Қазіргі кезде темір қосылыстарын алу әдістері көп сатылы және күрделі болып келеді. Бұл жұмыстың мақсаты темір (II) гидроксидін және оксидін металл қалдықтарынан айнымалы токтың бір және екі жартылай периодтарын қолдана отырып алу болып табылады. Алғаш рет өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау арқылы жүргізілетін электролиз әдісімен натрий хлоридінің сулы ерітінділерінде темір электродының электрохимиялық қасиеті зерттелді. Поляризация темірді титанмен жұптастыру арқылы жүргізілді, бұл кезде темір электродындағы ток тығыздығы 200-1200 А/м<sup>2</sup> интервалында, ал титанда – 20-100 кА/м<sup>2</sup> аралығында болды. Айнымалы токтың анодтық жартылай периодында темір екі валентті иондарын түзе тотығатыны анықталды. Бұл кезде титан электроды катодтық жартылай периодта болады, оның бетінде сутек бөлінеді, катодтық кеңістікте гидроксил-иондар түзіледі. Ерітіндіде гидроксил-иондар темір (II) иондарымен гидроксид түзе әрекеттеседі. Температура 60°C-тан жоғары болғанда темір (II) гидроксиді дегидратацияға ұшырайды, темір оксиді түзіледі. Бір-бірімен параллель түрде жалғанған екі электролизердің әрқайсысына «титан-темір» жұбын орналастырып, электролиз жүргізілді. Бұл жағдайда темірдің еруі бір уақытта айнымалы токтың екі жартылай периодында жүреді – бұл тәсіл алғаш рет ұсынылып отыр. Процестің тиімділігі 1,5 еседен аса артаыны көрсетілді. <b>Түйін сөздер:</b> темір, титан, электрод, айнымалы ток, екі жартылай период, темір гидроксиді, оксид.</p>
<p><b>Баешова Ажар Коспановна</b></p>	<p><b>Авторлар туралы ақпарат:</b> Техника ғылымдарының докторы, профессор, КЕАҚ «Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті», жалпы және бейорганикалық химия кафедрасының профессоры, Алматы, Қазақстан. Email: Azhar.Baeshova@kaznu.kz, azhar_b@bk.ru, orcid id: <a href="https://orcid.org/0000-0002-9076-8130">https://orcid.org/0000-0002-9076-8130</a></p>
<p><b>Баешов Абдуали</b></p>	<p>Химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, «Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, электрохимиялық технология лабораториясының меңгерушісі, Алматы, Қазақстан. Email: bayeshov@mail.ru; orcid id: <a href="https://orcid.org/0000-0003-0745-039X">https://orcid.org/0000-0003-0745-039X</a></p>
<p><b>Кадирбаева Алтынай Сарсеновна</b></p>	<p>PhD, аға ғылыми қызметкер, КЕАҚ «Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті», Физика-химиялық анализ және зерттеу орталығы, Алматы, Қазақстан. E-mail: altinay_aidyn2789@mail.ru; ORCID ID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-0702-1114">https://orcid.org/0000-0003-0702-1114</a></p>
<p><b>Жұмабай Фатима Мұхамбетжанқызы</b></p>	<p>PhD докторант, КЕАҚ «Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті», Алматы, Қазақстан. E-mail: zhumabay_fati@mail.ru; ORCID ID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-8914-937">https://orcid.org/0000-0002-8914-937</a></p>

## Литература

- [1] Diaz D.D., Miranda P.O., Padron J.I., Martin V.S. Recent Uses of Iron (III) Chloride in Organic Synthesis // *Current Organic Chemistry.* – 2006. – V. 10. – N 4. – P. 457–476(20). <https://doi.org/10.2174/138527206776055330>
- [2] Mitali M., Seetaram M., Nilima P.M., Bighnanshu K. J., Pravati P., Sabita N.D. Recent Advances in Iron (III) chloride Catalyzed Synthesis of Heterocycles // *Citation DataTetrahedron Letters.* – 2019. - V. 60. – P. 1509-1525. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.07.016>

- [3] Кононова С.В., Кузин В.Б., Ловцова Л.В., Зуева И.А., Ганенков А.А. Фармакологические и клинико-экономические аспекты применения лекарственных препаратов железа (обзор) // Медицинский альманах. – 2010 г. – № 3 (12). – С.197-201.
- [4] Piao X., Guang M.Z., Dan L.H., Chong L.F., Shuang H., Mei H.Zh., Cui L., Zhen W., Chao H., Geng X.X., Zhi F.L. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. // *Science of the Total Environment*. – 2012. – V.424. – P.1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>
- [5] Yu. N., Vodyanitskii D. The Role of Iron in the Fixation of Heavy Metals and Metalloids in Soils: A Review // *Eurasian soil science*. – 2010. – V. 43. N. 5. – P.510-532. DOI: 10.1134/S1064229310050054
- [6] Рипан Р., Четьяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. — М.: Мир, 1972. — Т. 2. — 871 с.
- [7] Реми Г. Курс неорганической химии. Перевод с немецкого XI издания. Под редакцией академика А.В.Новоселовой. — М.: Мир, 1974. — 751 с.
- [8] Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот, часть I, издание 3, переработанное и дополненное при участии Л.З.Арсеньевой, Ю.Я. Каганович, Г.С.Клебанова и др. / Изд-во «Химия». Ленинградское отделение, 1970. – 792 с.
- [9] Василенко И.А., Мельников Б.И., Полянчиков О.И. Исследование условий образования гидроксида железа (III) в буферных растворах сульфата железа (II) // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2010. – № 2. – С.93-98.
- [10] Muslim A., Abid D., Kadhim A. Novel comparison of iron oxide nanoparticle preparation by mixing iron chloride with henna leaf extract with and without applied pulsed laser ablation for methylene blue degradation // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – V. 8. – N 5. –P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104138>
- [11] Bayeshova A. K., Bayeshov A., Zhumabay F. M., Shakenova M. Sh. Iron sulphates production being polarized by the direct and alternating currents // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources)*. 2019. 4 (311). P.: 57–63. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.38>
- [12] Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Национальный доклад по науке «О состоянии и тенденциях развития мировой и отечественной науки». Известия. – 2011. – № 2, – С. 3-23.
- [13] Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ. – Lambert Academic Publishing, 2012. – 72 с.

### Reference

- [1] Diaz D.D., Miranda P.O., Padron J.I., Martin V.S. Recent Uses of Iron (III) Chloride in Organic Synthesis // *Current Organic Chemistry*. – 2006. – V. 10. – N 4. – P. 457–476(20). <https://doi.org/10.2174/138527206776055330>
- [2] Mitali M., Seetaram M., Nilima P.M., Bighnanshu K. J., Pravati P., Sabita N.D. Recent Advances in Iron (III) chloride Catalyzed Synthesis of Heterocycles // *Citation DataTetrahedron Letters*. – 2019. - V. 60. – P. 1509-1525. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.07.016>
- [3] Kononova S.V., Kuzin V.B., Lovtsova L.V., Zuyeva I.A., Ganenkov A.A. Farmakologicheskiye i kliniko-ekonomicheskiye aspekty primeneniya lekarstvennykh preparatov zheleza (Pharmacological and clinical and economic aspects of the use of iron drugs). *Meditsinskiy almanakh = Medical Almanac*. 2010. 3, 197-201 (in Russ.).
- [4] Piao X., Guang M.Z., Dan L.H., Chong L.F., Shuang H., Mei H.Zh., Cui L., Zhen W., Chao H., Geng X.X., Zhi F.L. (2012). A review of "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment". *Science of the Total Environment*, 424, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023> (In Eng.).
- [5] Yu. N., Vodyanitskii D. (2010). A Review of "The Role of Iron in the Fixation of Heavy Metals and Metalloids in Soils": *Eurasian soil science*, 5, 510-532. DOI: 10.1134/S1064229310050054 (In Eng.).
- [6] Ripan R., Chetyanu I. *Neorganicheskaya khimiya. Khimiya metallov*. Moscow: Mir. 1972, 871. (in Russ.).
- [7] Remi G. *Kurs neorganicheskoy khimii. Pervod s nemetskogo XI izdaniya. Pod redaktsiyey akademika A.V. Novoselovoy*. – Moscow: Mir. 1974, 751. (in Russ.).
- [8] Pozin M.E. *Tekhnologiya mineralnykh soley (udobreniy, pestitsidov, promyshlennykh soley, okislov i kislot. chast I. izdaniye 3. pererabotannoye i dopolnennoye pri uchastii L.Z.Arsenyevoy. Yu.Ya. Kaganovich. G.S.Klebanova i dr. Khimiya*. 19966 304. (in Russ.).
- [9] Vasilenko I.A., Melnikov B.I., Polyanchikov O.I. *Issledovaniye usloviy obrazovaniya gidroksida zheleza (III) v bufernykh rastvorakh sulfata zheleza (II)* (Investigation of the conditions for the formation of iron (III) hydroxide in buffer solutions of iron (II) sulfate) *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii = Questions of chemistry and chemical technology*. 2010. 2, 93-98. (in Russ.).
- [10] Muslim A., Abid D., Kadhim A. (2020). A Review of "Novel comparison of iron oxide nanoparticle preparation by mixing iron chloride with henna leaf extract with and without applied pulsed laser ablation for methylene blue degradation". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (5), 104. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104138> (In Eng.).
- [11] Bayeshova A. K., Bayeshov A., Zhumabay F. M., Shakenova M. Sh. Iron sulphates production being polarized by the direct and alternating currents // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources)*. 2019. 4 (311). P.: 57–63. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.38> (In Eng.).
- [12] Bayeshov A. B. *Elektrokhimicheskiye protsessy pri polyarizatsii nestatsionarnymi tokami* (Electrochemical processes under polarization by nonstationary currents) *Natsionalnyy doklad po nauke «O sostoyanii i tendentsiyakh razvitiya mirovoy i otechestvennoy nauki». Izvestiya = National Report on science "On the state and trends in the development of world and domestic science"*. News. 2011. 2, 3-23. (in Russ.).
- [13] Bayeshov A., Bayeshova A.K. *Elektrokhimicheskiye sposoby polucheniya neorganicheskikh veshchestv* (Electrochemical methods for the production of inorganic substances). Lambert Academic Publishing, 2012, 72. (in Russ.).