

С. Ю. Киреев, Н. В. Камардина, М. А. Маркина,
А. С. Балыбердин

ЛАБОРАТОРНЫЙ ГЕНЕРАТОР ФЕРРАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Ключевые слова: электрохимические методы, очистка сточных вод, лабораторный генератор ферратов, ферратная технология, режим электролиза, экологическая безопасность.

Преимущества электрохимических методов очистки сточных вод, особенно с генерацией реагентов, носят комплексный характер. Во-первых, такие системы отличаются высокой степенью автоматизации и возможностью точного контроля параметров процесса через регулирование силы тока и напряжения. Во-вторых, они обеспечивают компактность очистных сооружений, что особенно важно для промышленных предприятий с ограниченными площадями. В-третьих, электрохимические технологии позволяют достигать высокой степени очистки широкого спектра загрязнений, включая устойчивые к биологическому разложению органические соединения, тяжелые металлы и патогенные микроорганизмы. Особо следует отметить экологическую безопасность ферратной технологии - в отличие от хлорирования, при использовании ферратов не образуются токсичные галогенорганические соединения, а конечные продукты реакции (оксиды железа) являются нетоксичными и могут быть легко удалены из обрабатываемой воды. Области практического применения электрохимической очистки с генерацией ферратов чрезвычайно разнообразны. В промышленном секторе такие системы эффективны для обработки сточных вод химических, фармацевтических и текстильных предприятий, содержащих устойчивые органические загрязнения. В коммунальном хозяйстве ферратные технологии могут использоваться для доочистки сточных вод после биологической обработки, обеспечивая удаление остаточных органических веществ и полное обеззараживание. Несмотря на очевидные преимущества, широкое внедрение электрохимических методов очистки с генерацией ферратов сталкивается с рядом технологических проблем. Основные проблемы связаны с нестабильностью ферратов в нейтральной и кислой средах, что требует их немедленного использования после генерации. Существенным ограничением являются также относительно высокие энергозатраты процесса, особенно при неоптимальных режимах электролиза. Решением этих проблем может стать разработка лабораторного электрохимического модуля, который позволит совмещать процессы генерации и использования ферратов в едином технологическом цикле, для очистки сточных вод.

S. Yu. Kireev, N. V. Kamardina, M. A. Markina,
A. S. Balyberdin

LABORATORY FERRATE GENERATOR FOR WASTEWATER TREATMENT

Keywords: electrochemical methods, wastewater treatment, laboratory ferrate generator, ferrate technology, electrolysis mode, environmental safety.

The advantages of electrochemical wastewater treatment methods, especially those involving reagent generation, are multifaceted. First, such systems are highly automated and allow for precise control of process parameters through regulation of current and voltage. Second, they ensure compactness of treatment facilities, which is especially important for industrial enterprises with limited space. Third, electrochemical technologies allow achieving a high degree of purification of a wide range of pollutants, including biodegradable organic compounds, heavy metals, and pathogenic microorganisms. The environmental safety of ferrate technology should be particularly noted—unlike chlorination, the use of ferrates does not produce toxic halogenated organic compounds, and the end products of the reaction (iron oxides) are non-toxic and can be easily removed from the treated water. The areas of practical application of electrochemical treatment with ferrate generation are extremely diverse. In the industrial sector, such systems are effective for treating wastewater from chemical, pharmaceutical, and textile enterprises containing persistent organic pollutants. In municipal services, ferrate technologies can be used for post-treatment of wastewater after biological treatment, ensuring the removal of residual organic substances and complete disinfection. Despite the obvious advantages, the widespread introduction of electrochemical treatment methods with ferrate generation faces a number of technological problems. The main problems are related to the instability of ferrates in neutral and acidic environments, which requires their immediate use after generation. Another significant limitation is the relatively high energy consumption of the process, especially under suboptimal electrolysis conditions. These problems could be solved by developing a laboratory electrochemical module that would combine the processes of ferrate generation and use in a single technological cycle for wastewater treatment.

Введение

Электрохимические методы очистки сточных вод занимают важное место среди современных технологий водоочистки благодаря своей универсальности, высокой эффективности и экологической безопасности. В отличие от традиционных физико-химических и биологических методов, электрохимическая очистка основана на использовании электрического тока для

осуществления окислительно-восстановительных реакций, приводящих к разрушению или видоизменению загрязняющих веществ. Особый интерес представляет электрохимическая генерация сильных окислителей непосредственно в обрабатываемой среде, что исключает необходимость транспортировки и хранения опасных реагентов. Сущность электрохимической очистки сточных вод заключается в преобразовании электрической энергии в химические реакции на

поверхности электродов. [1,2]. При пропускании постоянного тока через электролитическую ячейку на аноде происходят процессы окисления, а на катоде – восстановления. В зависимости от природы загрязнений и состава сточных вод могут быть реализованы различные механизмы очистки. Прямое анодное окисление предполагает непосредственную электрохимическую деструкцию органических соединений на поверхности электрода с образованием углекислого газа и воды. Однако этот механизм часто требует значительных энергозатрат и может сопровождаться неполным окислением с образованием промежуточных токсичных продуктов. Более перспективным подходом является косвенное электрохимическое окисление, при котором на электродах генерируются сильные окислители, взаимодействующие затем с загрязнениями в объеме раствора [2,3,4].

В рамках настоящего исследования наибольшее внимание уделяется электрохимическому синтезу ферратов – мощнейших окислителей, демонстрирующих высокую эффективность в борьбе с обширным спектром органических загрязнений, порождаемых деятельностью химической, нефтегазовой, пищевой промышленности и животноводческих комплексов. Их генерация происходит на железном аноде в щелочной среде. Скорость электрохимической реакции зависит от состава сточных вод, их температуры, гидродинамических условий, материала электродов, наличия примесей, отлагающихся на электроде и других факторов. [5,6,7]

Поэтому целью работы являлось усовершенствование системы очистки сточных с помощью разработанного лабораторного генератора ферратов. Поиск оптимальных параметров электрохимического метода синтеза ферратов в разработанном генераторе стал основной *задачей исследования*.

Методология

В рамках исследования разработана лабораторная электрохимическая установка генерации ферратов, которая представлена на рисунке 1. Она состоит из следующих элементов: катодного модуля – углеродная пластина (8×8 см), интегрированная в корпус из поликарбоната; анодного модуля – перфорированный контейнер с железной стружкой (сталь ст3, стружка), отделенный брезентовой тканью; блока управления – источник тока с диапазоном 0-10 В (максимальная мощность 320 Вт). Анодный модуль заполняется стружкой (сталь ст3), в качестве токоподвода использовалась стальная пластина, погруженная в стружку. В брезентовый мешочек вставляется анодная пластина и засыпается железная стружка, все это помещается в анодный модуль. В генератор ферратов заливают щелочь, катоды и анод подключали к регулируемому источнику тока, сила тока поддерживалась постоянной.

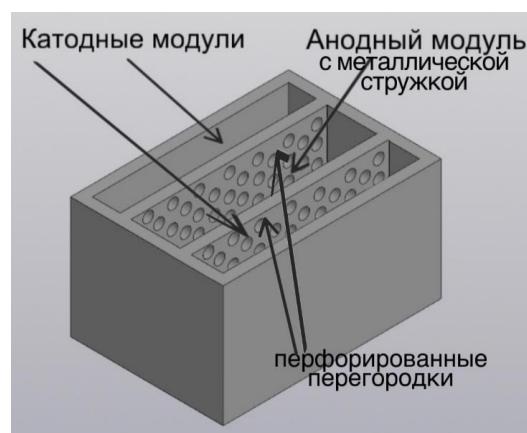


Рис. 1 – 3D модель лабораторного генератора ферратов

Fig. 1 – 3D model of a laboratory ferrate generator

Для проведения эксперимента была взята щелочь, концентрацию которой варировали в диапазоне 0,5 - 6,0 моль/л. Раствор щелочи готовили путем растворения рассчитанной массы гидроксида натрия в 1 л дистиллированной воды с последующей фильтрацией через мембрану 0,45 мкм и корректировкой pH до требуемого значения (10 – 13) добавлением раствора серной кислоты или гидроксида натрия.

Для построения калибровочного графика "Оптическая плотность – концентрация феррата" готовили серию стандартных растворов с известной концентрацией Fe(VI) в 0,5M растворе NaOH. Стандартный раствор феррата (20 мг/л) готовили непосредственно перед измерениями. Методом последовательных разбавлений получали 5 калибровочных растворов, охватывающих ожидаемый диапазон концентраций в экспериментах (от 1 до 20 мг/л по Fe(VI)). Оптическую плотность каждого стандартного раствора измеряли спектрофотометрически при длине волны 510 нм [8] относительно холостой пробы (0,5 M NaOH) в кювете с длиной оптического пути 1 см. Все процедуры приготовления и измерения выполняли в минимальные сроки, а стандартные растворы хранили в темноте при температуре 4°C для подавления спонтанного разложения феррата, не превышая срок хранения 2 часа. По полученным данным строили калибровочную зависимость, которая в дальнейшем использовалась для пересчета оптической плотности опытных проб в концентрацию феррат-иона.

Ячейку заполняли 200 ± 5 мл электролита, устанавливали заданную температуру (25 - 30°C) с точностью $\pm 0,5$ °C. После стабилизации параметров устанавливали требуемую силу тока (1 – 10 А) с помощью источника постоянного тока. В процессе электролиза через равные промежутки времени отбирали пробы анолита по 5 мл, которые переносили в кювету спектрофотометра для измерения оптической плотности при 510 нм с использованием кюветы с длиной оптического пути 1 см. Концентрацию Fe(VI) определяли по предварительно построенной калибровочной

кривой. Пробоотбор проводили через 20 минут после начала опыта.

Результаты

В ходе исследования была установлена оптимальная сила тока для синтеза феррат-иона в лабораторной установке на рисунке 2.

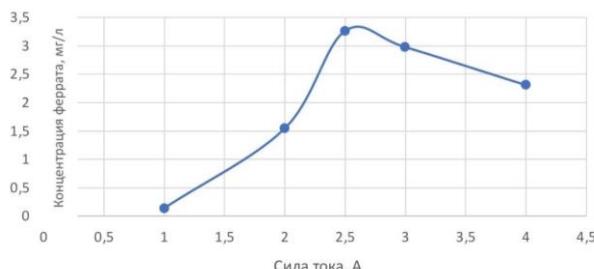


Рис. 2 – Зависимость концентрации феррата от силы тока (См NaOH=0.5M)

Fig. 2 – Dependence of ferrate concentration on current strength (Cm NaOH=0.5M)

Дальнейшее исследование проводилось при силе тока 2.5А. В ходе исследования была установлена зависимость концентрации феррат-иона и от концентрации щелочи.

На рисунке 3 представлена зависимость выхода по току от концентрации гидроксида натрия. Данные исследования проводили при температуре 24°C.

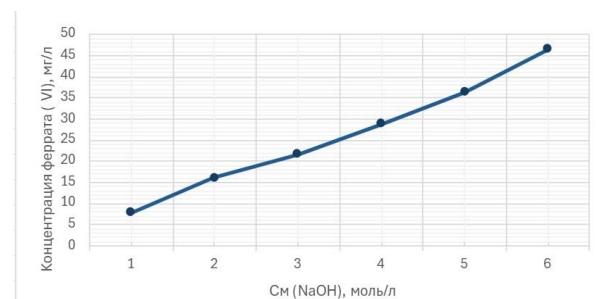


Рис. 3 – Зависимость выхода по току от концентрации щелочи

Fig. 3 – Dependence of current output on alkali concentration

Обсуждение результатов

В ходе исследования было установлено, что наибольшая концентрация феррат-иона достигается при силе тока равной 2,5 А, дальнейшее повышение силы тока приводит к снижению концентрации ферратов. Такая зависимость, по всей видимости, связана с доминированием побочных реакций. Это характерно для электрохимической генерации феррат-ионов, например, при анодном растворении железа в щелочной среде. Повышение силы тока выше 2,5 А приводит к доминированию побочной реакции электрохимического выделения кислорода, что снижает эффективность. С ростом температуры электролита для синтеза ферратов снижается выход и стабильность феррат-ионов. Это приводит к

повышению скорости распада, усилию побочных реакций и, как результат, нестабильности ферратов [8,9].

В качестве анодного материала используется высокочистая железная стружка, размещенная в перфорированный контейнер из химически стойкого полимерного стекла. Такое решение позволяет:

- поддерживать большую активную поверхность анода;
- обеспечивать равномерное растворение металла;
- предотвращать образование «мертвых зон»;
- минимизировать пассивацию электрода [10].

Ключевым достоинством установки является возможность точного контроля критических параметров процесса: плотности тока, pH, температуры. Такая комбинация контролируемых параметров электролиза, а также их варьирование при управлении процессом дает возможность исследовать кинетику электросинтеза ферратов и механизмов их взаимодействия с различными классами загрязнителей. Получаемые данные позволяют не только углубить понимание электрохимических процессов, но и разрабатывать оптимальные режимы для конкретных условий очистки [11, 12].

Выводы

В заключение можно сделать следующие выводы: оптимальными параметрами для лабораторного проточного генератора являются: сила тока 2,5 А, концентрация щелочи См (NaOH) = 3 моль/л, температура 24°C. Дальнейшее исследование будет направлено на выявление оптимальных параметров устойчивости и эффективности феррат-ионов при очистке сточных вод от органических и неорганических загрязнителей.

Перспективы совершенствования технологии охватывают несколько взаимосвязанных направлений. В области аналитического обеспечения планируется переход к автоматизированным системам измерений с использованием микропланшетных ридеров, что существенно повысит скорость и воспроизводимость анализов. Особое значение имеет интеграция датчиков онлайн-мониторинга концентрации Fe (VI), позволяющая в реальном времени корректировать параметры синтеза и оптимизировать процесс очистки [13].

Важным направлением развития является создание автономных энергоэффективных систем на основе возобновляемых источников энергии, таких как компактные солнечные панели. Такой подход позволит снизить зависимость от внешних энергосетей и обеспечит работу установки в удаленных регионах с нестабильной инфраструктурой [13]. Эти инновационные решения не только повысят практическую применимость технологии, но и будут способствовать глобальному внедрению экологичных методов очистки воды, соответствующих принципам устойчивого развития

и современным требованиям экологической инженерии. Дальнейшие исследования должны быть направлены на создание масштабируемых решений, сочетающих высокую эффективность очистки с простотой эксплуатации и энергетической автономностью, что откроет новые возможности для решения актуальных проблем водоочистки в различных регионах мира [14,15].

Литература

1. P. Kovalakova, L. Cizmas, M. Feng, T.J. McDonald, B. Marsalek, V. K Sharma, *Chemosphere*, **277**, 130365 (2021).
2. М. Астrelin, *Физико-химические методы очистки воды. Управление водными ресурсами*, Ника центр, Минск, 2015, 614 с.
3. С. Ю. Киреев, В.Н. Штепа, С.Н. Киреева, А.В. Козырь, А.Б. Шикунец, С.В. Буянова, М.А. Маркина, В сб. *III Международной научно-технической конференции, ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.*, Энгельс, 2024, 103-105.
4. M. K. Lee, T. R. Chen, L. Wang, *Chemical Society Reviews*, **53**, 12, 4567-4589 (2024).
5. H.W.A. Al-Juthery, N.A.A. Al-Jassani, *Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, **1259**, 1, 012014 (2023).
6. С.Ю. Киреев, В.Н. Штепа, А.Г. Штепа, С.Н. Киреева, Н.В. Камардина, А.Б. Шикунец, В сб. *V Международной научной конференции молодых ученых, ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.*, Энгельс, 2023, 159-163.
7. С.Ю. Киреев, В.Н. Штепа, С.Н. Киреева, А.В. Козырь, А.Б. Шикунец, Л.В. Наумов, *Химическая технология*, **25**, 2, 67-73 (2024).
8. V.K Sharma, R. Zboril, R.S. Varma, *Accounts of chemical research*, **48**, 2, 182-191 (2015).
9. J. Huang, Y. Wang, G. Liu, P. Chen, F. Wang, J. Ma, F. Li, H. Liu, W. Lv, *Environ Sci Pollut*, **24**, 11, 10786-10795 (2017).
10. C. Zhang, X. Chen, M. Chen, N. Ding, H. Liu, *Environ Res Public Health*, **20**, 6, 5008 (2023).
11. В.В. Шмарова, Д.О. Игнаткина, В сб. *Эффективн. технол. в обл. водоподготов. и очистки в сист. водоснабжен. и водоотведен.*, Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 2023, 88-89.
12. B. Guo, J. Wang, K. Sathiyan, X. Ma, E. Lichtfouse, CH. Huang, VK. Sharma, *Sci Technol*, **57**, 47, 19033-19042 (2023).
13. А.В. Балахонов, В.В. Ладюк, Ю.Е. Токач, В сб. *Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология*, Белгород, 2022, 67-70.
14. Ю.Е. Токач, Ю.К. Рубанов, М.Н. Огнев, *Современные научно-исследовательские технологии*, **3**, 82-83 (2009).
15. Ю.Д. Ефимова, В сб. *Иновационные перспективы Донбасса*, Донецкий национальный технический университет, Донецк, 2021, 100-104.

References

1. P. Kovalakova, L. Cizmas, M. Feng, T.J. McDonald, B. Marsalek, V. K Sharma, *Chemosphere*, **277** 130365 (2021).
2. M. Astrelin, *Physical and Chemical Methods of Water Purification. Water Resources Management*, Nika Center, Minsk, 2015, 614p.
3. S. Yu. Kireev, V.N. Shtepa, S.N. Kireeva, A.V. Kozyr, A.B. Shikunets, S.V. Buyanova, M.A. Markina, In the collection of the *III International Scientific and Technical Conference, THESE* (branch) of the Gagarin State Technical University., Engels, 2024, 103-105.
4. M. K. Lee, T. R. Chen, L. Wang, *Chemical Society Reviews*, **53**, 12, 4567-4589 (2024).
5. H.W.A. Al-Juthery, N.A.A. Al-Jassani, *Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, **1259**, 1, 012014 (2023).
6. S.Yu. Kireev, V.N. Shtepa, A.G. Shtepa, S.N. Kireeva, N.V. Kamardina, A.B. Shikunets, In the collection. *V International Scientific Conference of Young Scientists*, ETI (branch) of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, 159-163, (2023).
7. S.Yu. Kireev, V.N. Shtepa, S.N. Kireeva, A.V. Kozyr, A.B. Shikunets, L.V. Naumov, *Chemical Technology*, **25**, 2, 67-73 (2024).
8. V.K Sharma, R. Zboril, R.S. Varma, *Accounts of chemical research*, **48**, 2, 182-191 (2015).
9. J. Huang, Y. Wang, G. Liu, P. Chen, F. Wang, J. Ma, F. Li, H. Liu, W. Lv, *Environ Sci Pollut*, **24**, 11, 10786-10795 (2017).
10. C. Zhang, X. Chen, M. Chen, N. Ding, H. Liu, *Environ Res Public Health*, **20**, 6, 5008 (2023).
11. V.V. Shmarova, D.O. Ignatkina, In the collection of *Effective technol. in the region of vodopodgotov. and cleaning in the system. water supply is provided. and drainage*, Volgograd State Technical University, Volgograd, 2023, 88-89
12. B. Guo, J. Wang, K. Sathiyan, X. Ma, E. Lichtfouse, CH. Huang, VK. Sharma, *Sci Technol*, **57**, 47, 19033-19042 (2023).
13. A.V. Balakhonov, V.V. Ladyuk, Yu.E. Tokach, In the collection *Rational use of natural resources and processing of man-made raw materials: fundamental problems of science, materials science, chemistry and biotechnology*, Belgorod, 2022, 67-70.
14. Yu.E. Tokach, Yu.K. Rubanov, M.N. Ognev, *Modern High-tech Technologies*, **3**, 82-83 (2009).
15. Y.D. Efimova, In the collection of the *Innovative Prospects of Donbas*, Donetsk National Technical University, Donetsk, 2021, 100-104.

© С. Ю. Киреев – доктор технических наук, профессор, декан факультета Промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта, заведующий кафедрой «Химия», Пензенский государственный университет (ПГУ), Пенза, Россия, sergey58_79@mail.ru; Н. В. Камардина – кандидат технических наук, доцент, ПГУ, alisa-melafon@mail.ru; М. А. Маркина – студентка кафедры «Техносферная безопасность», ПГУ, marina.markina.6405@mail.ru; А. С. Балыбердин – студент кафедры «Технологии и оборудование машиностроения», ПГУ, bwa7041@gmail.com

© S. Yu. Kireev – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Dean of the Faculty of Industrial Technologies, Electric Power Engineering and Transport, Head of the Department of Chemistry, Penza State University (PSU), Penza, Russia, sergey58_79@mail.ru; N. V. Kamardina – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, PSU, alisa-melafon@mail.ru; M. A. Markina – Student of the Department of Technosphere Safety, PSU, marina.markina.6405@mail.ru; A. S. Balyberdin – Student of the Department of Technologies and Equipment for Mechanical Engineering, PSU, bwa7041@gmail.com.

Дата поступления рукописи в редакцию – 07.10.25.

Дата принятия рукописи в печать – 11.11.25