

A. С. ТҮКІБАЕВА¹, Ә. БАЕШОВ², А. Н. ЖЫЛЫСБАЕВА³, Н. У. КАМАЛОВА³

(¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,

²Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан,

³Аймактық-элеуметтік инновациялық университет, Шымкент, Қазақстан)

ФОСФОРДЫҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҒУЫ

Аннотация. Макалада элементті фосфордың қышқылды ерітінділерде анодты тотығуын зерттеу нәтижелері қарастырылған. Фосфор тотығуының ток бойынша шығымына әртүрлі электрохимиялық параметрлердің әсерлері зерттелген және фосфордың анодты тотығуының тиімді жағдайлары қалыптастырылған. Элементті фосфордың тотығуы гипофосфит-, фосфит- және фосфат-иондарының түзілуімен жүретіндігі көрсетілді.

Тірек сөздер: элементті фосфор, фосфор-графит аноды, күкірт қышқылының ерітіндісі, фосфат-иондары.

Ключевые слова: элементарный фосфор, фосфор-графитовый анод, раствор серной кислоты, фосфат-ионы.

Keywords: elemental phosphorus, phosphorus-graphite anode, solution of sulphuric acid, phosphate-ions.

Фосфор өндірумен және өндесумен айналысадын өнеркәсіптердің қалдықтарының құрамында 65-70% элементті фосфор, 5-10% минералды заттар және шамамен 25% су болады және ол фосфорлы шлам деп аталады [1].

Фосфорлы шлам – химия-механикалық-коллоидты жүйе, ол сілітілік жер металдардың, кремнеземнің, алюминий мен темірдің шала тотықтарының, жүқа дисперсті көміртектің және т.б.

негізінде ерімейтін заттардан тұрады және фосформен байланысудың адсорбциялық күштерімен тығыз байланысып, агрегаттар (мицеллалар) түзеді [2]. Әдетте шламдар тұтқыр әртекті сұйықтық болып табылады. Фосфорлы шламның құрамы оның пайда болу көздерінің әртүрлі болуына байланысты толық анықталмаған. Оның құрамында фосформен және сумен дымқылданған фосфорит, кварцит, кокс, күл, кремнегель және басқалардың бөлшектері болады [3].

Фосфор өндірісінде шламмен бірге фосфордың жоғалуы, жалпы оның өндірілуінің 6-20 пайызын құрайды. Фосфордың жоғалуын төмендесту үшін және экологиялық тұрғыда фосфорлы шламды өңдеу қажет.

Белгілі ғылыми зерттеулерге жүргізілген шолу бойынша, фосфорлы шламды, негізінен, арнайы пештерде жағу арқылы өңдейді [3]. Термиялық өңдеудің өнімі – «шламды» қышқыл. Бұл тәсілдің кемшілігі, құрамында 0,1-1 %-ке дейін қатты қалдықтар және біршама мөлшерде фосфордың толық тотықпаған қосылыстары бар – екіншілік шламның (0,1-5,0%) біраз мөлшері түзіледі.

Фосфорлы шламды өңдеудің перспективті бағыттарының бірі – шлам суспензиясын қатты электродтарда электрохимиялық өңдеу болып табылады. Фосфорлы шламды белгілі электрохимиялық тәсілі ерімтал мыс анодтарын қолдануға негізделген [4]. Тәсілдің соңғы өнімі мыс фосфиді және фосфор қышқылы болып табылады.

Баевов Ә., Ибисев К.С. және т.б. енбектерінде фосфорлы шламнан фосфорды беліп алудың электрохимиялық тәсілдері ұсынылған [5-8].

Процесті интенсификациялау мақсатында натрий хлориді ерітіндісінде графит электродтарын қолданып, шламдағы фосфорды тотықтырудың электрохимиялық тәсілі ұсынылған [9].

Фосфорлы шламды пайдалы өнімдерге қайта өңдеу қажеттілігі, тек техника-экономикалық көрсеткіштерінің мақсаты болып қоймай, сонымен катар коршаған ортаны улы қалдықтармен ластанудан қорғаумен байланысты экологиялық себептермен анықталады.

Шламды қайта өңдеудің қазіргі заманғы өндірістік тәсілдері төмен тиімділігімен, ал қайта өңдеу процесінде алынатын өнімдердің сапасының төмен болуымен сипатталады.

Сондықтан фосфор және оның қосылыстарының электрохимиялық қасиеттерін зерттеу арқылы фосфорлы шлам құрамындағы фосфорды электрохимиялық жолмен залалсыздандыру өзекті мәселе болып табылады.

Осыған орай біз элементті фосфордың күкірт қышқылды ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиетін зерттеуді жөн көрдік.

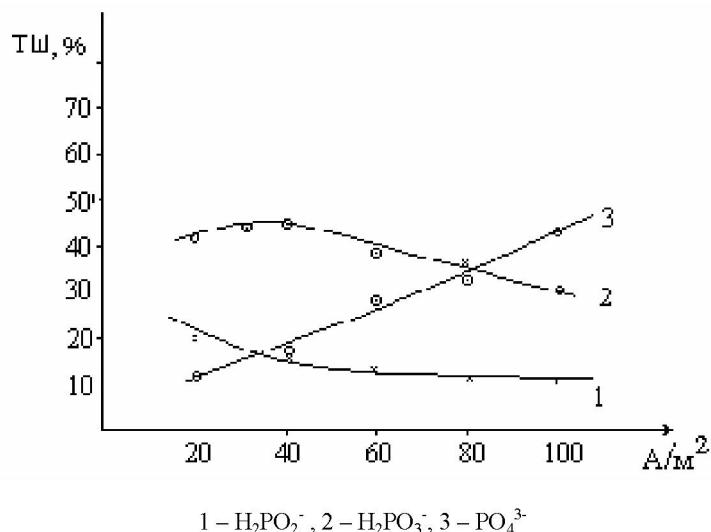
Элементті фосфордың электрохимиялық қасиетін зерттеу үшін электролизді гальваностатикалық жағдайда жүргіздік. Электролиз бөлме температурасында жүргізілді. Анод ретінде – фосфор-графит композициалы электрод, катод ретінде графит электроды қолданылды. Ерітіндіде түзілген гипофосфит-, фосфит- және фосфат – иондарының мөлшері белгілі әдістермен анықталды.

Стандартты потенциалдардың мәніне сәйкес [10], фосфор – графит композициалы электродын анодты поляризациялау кезінде электрод бетінде келесі реакциялар жүруі мүмкін:



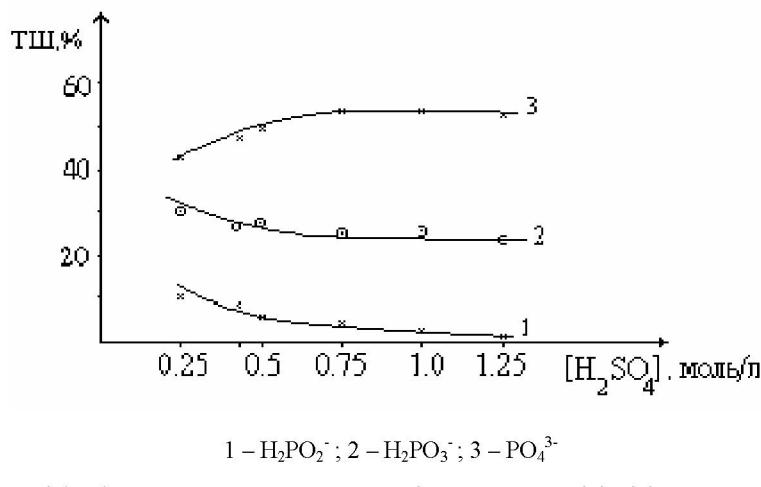
Аталған ерітіндіде элементті фосфордың анодты тотығуының ток бойынша шығымына ток тығыздығы (i , А/м²), электролит концентрациясы (С, моль/л), электролиз ұзақтығының (τ , сағ) эсері зерттелді.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде ток тығыздығын 20 А/м²-дан 100 А/м²-қа дейін арттырығанда, фосфат-иондардың түзілүнің ток бойынша шығымы жоғарылайды (1-сурет), яғни қарастырылып отырыған интервалда ток тығыздығының жоғарылауы, фосфат- иондарының түзілүнен он эсер етеді. Ерітіндіде түзіліп жатқан гипофосфит- және фосфит-иондары фосфат-иондарының түзілүнен жағдай жасайды.



1-сурет – Күкірт қышқылы ерітіндісінде элементті фосфордың анодты тотыгуына ток тығыздығының әсері:
[H_2SO_4] – 0,25 моль/л., τ – 0,25 сағ., (C:P) = 50:50

Элементті фосфор тотыгуының ток бойынша шығымының күкірт қышқылының концентрациясына тәуелділігі 2-суретте көрсетілген. Күкірт қышқылының концентрациясы жоғарылаған сайын, гипофосфит-иондарының түзілуі 10%-дан 1%-ға дейін төмендейді, ал фосфит- және фосфат-иондарының түзілуі бастапқыда жоғарылайды және 0,75 моль/л концентрациясында өзінің максимальды мәніне жетіп, сәйкесінше 28% және 52% құрайды.

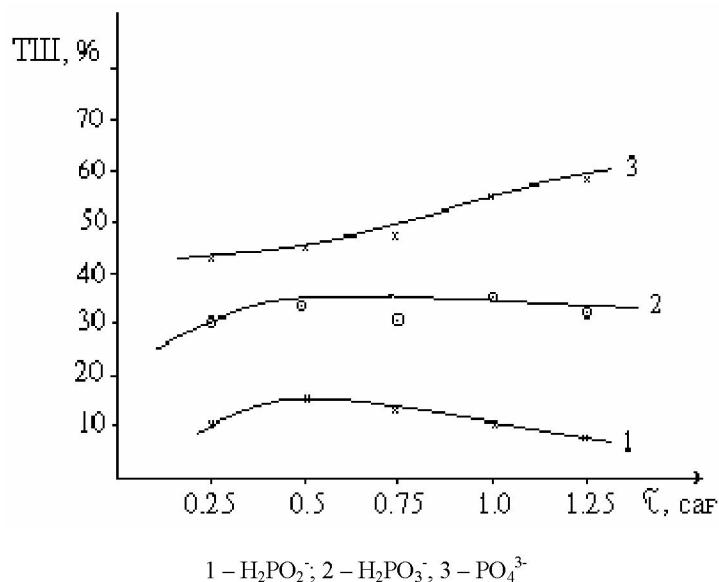


2-сурет – Элементті фосфордың анодты тотыгуына күкірт қышқылы ерітіндісі концентрациясының әсері:
 $i=100 A/M^2$, $\tau=0.25$ сағ., (C:P)=50:50

Күкірт қышқылы концентрациясының одан ары жоғарылауы, элементті фосфор тотыгуының ток бойынша шығымына әсер етпейді.

Сондай-ақ элементті фосфор тотыгуының ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері де зерттелді (3-сурет). Электролиз ұзақтығы 0,25-ден 1,25 сағат интервалда өзгертілді.

Электролиз ұзақтығы артқан сайын қарастырылып отырған ерітіндіде фосфат-иондарының түзілуі жоғарылайды да, ал гипофосфит- және фосфит-иондарының түзілуі төмендейді. Қисықтан көрініп түрғандай, фосфат-иондары түзілуінің максималды ток бойынша шығымы 59% құрайды, себебі, ұзақ уақыт электролиз кезінде Джоульдік жылудың жоғарылауына байланысты электролит температурасы өседі де, фосфордың балқу температурасының төмен болуына ($44^\circ C$) байланысты, фосфор-графит композициалы электродының бұзылуына әкеледі. Ал, бұл, элементті фосфордың фосфат-иондарына дейін толық тотыгуына кедегі жасайды.



3-сурет – Күкірт қышқылы ерітіндісінде элементті фосфордың анодты тотығуына электролиз ұзактығының әсері:
 $i=100 \text{ A/m}^2$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.25 \text{ моль/л}$, $(\text{C:P}) = 50:50$

Сонымен күкірт қышқылы ерітіндісінде элементті фосфордың анодты тотығуы алғаш рет зерттелді. Тотығудың негізгі өнімі ретінде гипофосфит-, фосфит- және фосфат-иондар түзілетіндігі анықталды. Барлық жағдайларда түзілген фосфат-ионының мөлшері, гипофосфит- және фосфит-иондарының мөлшерінен жоғары. Элементті фосфор тотығуының ток бойынша шығымы онтайлы жағдайларда күкірт қышқылы ерітіндісінде 62% құрады.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Бернадинер М. Н., Шурыгин А. П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
- 2 Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе / Под ред. Н. Н. Постникова, В. И. Андронов и др. – М.: Химия, 1976. – 335 с.
- 3 Постников Н.Н. Термическая фосфорная кислота. Химия и технология. – М.: Химия, 1970. – 304 с.
- 4 Баешов А., Ибисhev К.С., Журинов М.Ж. Анодное поведение фосфата меди в кислых растворах // Новое в получении фосфидов и фосфорсодержащих сплавов. – Алма-Ата, 1988. – Т. 1. – С. 38.
- 5 А.с. 1358323 СССР. Способы извлечения фосфора из фосфорного пламени / Журынов М.С., Баешов А., Ибисhev К.С., Жагуфаров А.Ж. и др.(1986).
- 6 Патент ФРГ 37297565 Способы извлечения фосфора из водной суспензии фосфорного пламени / Журынов М.С., Баешов А., Ибисhev К.С. и др.
- 7 Патент США 4822584. Способы извлечения фосфора из водной суспензии фосфорного пламени / Журынов М.С., Баешов А., Ибисhev К.С. и др.
- 8 Ибисhev К.С., Баешов А. Электрохимическое получение фосфатов из пламени // Практический вклад НТО в решение вопросов химии и металлургии. – Караганда, 1984. – С. 57.
- 9 Ибисhev К.С., Баешов А., Букетов Е.А. Электрохимическое окисление фосфора в растворе хлорида натрия // КИМС. – 1984. – № 8. – С. 38.
- 10 Краткий справочник по химии / Под ред. О. Д. Куртленко. – Киев, 1965. – 835 с.
- 11 Ауешов А.П., Ескибаева Ш.З. и др.. Исследования продуктов электролиза анодного окисления желтого фосфора на графите в кислых растворах // Тр. Межд. научно-технич. и учебно-методич. конф. «Қазақстан-2030 стратегиясын жүзеге асырудығы тиімді жолдары-ғылым мен белгім». – Шымкент, 1998. – С. 84-86.

REFERENCES

- 1 Bernadiner M.N., Shurygin A.P., Ognevaya pererabotka i obezvrezhivanie promyshlennyykh otkhodov. Moskwa: Himia, 1990, 304 (in Rus).
- 2 Termicheskaya fosfornaya kislota i udobrnja na eie osnove/pod.red. N.N.Postnikov, V.I.Andronov i dr. Moskwa: Himya, 1976, 335 (in Rus).
- 3 Postnikov N.N. Termicheskaya fosfornaya kislota. Himya I technologija. Moskwa, Himya, 1970, 304 (in Rus).
- 4 Baeshov A., Ibishev K.S., Zhurinov M.Zh. B knige Novoe v poluchenii fosfidov i fosforsoderzhachih splavov. Almaty, 1988, 1, 38 (in Rus).

- 5 A.s. 1358323 SSSR. Sposoby izvlechenia fosfora iz fosfornogo shlama. Zhurinov M., Bayeshov A., Ibishev K.S., Zhagufarov A.Zh i dr. (1986)
- 6 Patent FRG 37297565. Sposoby izvlechenia fosfora iz vodnoi suspenzii fosfornogo shlama. Zhurinov M., Bayeshov A., Ibishev K.S. i dr.
- 7 Patent SSHA 4822584. Sposoby izvlechenia fosfora iz vodnoi suspenzii fosfornogo shlama. Zhurinov M., Bayeshov A., Ibishev K.S. i dr.
- 8 Ibishev K.S., Baeshov A. Electrohimicheskoe poluchenie fosfatov iz shlama. /V knige Prakticheski vklad NTO v reshenii voprosov himii i metallurgii. Karaganda, 1984, 57 (in Rus)
- 9 Ibishev K.S., Baeshov A., Buketov E.A. Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo cyria, 1984, 8, 38 (in Rus)
- 10 Kratkii spravochnik himii / Pod red. O.D.Kurtlenko, Kiev, 1965, 835 (in Rus)
- 11 Aueshov A.P., Eskibaeva Sh.Z. i dr. Trudy Mezhdunarognoi nauchno-technicheskoi konferencii «Effectivnie puti realizacii strategii Kazakhstan–2030 – nauka i obrazovanie». Shymkent, 1998, 84-86 (in Rus)

Резюме

A. С. Тукибаева¹, А. Баешов², А. Н. Жылышбаяева³, Н. У. Камалова³

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

²Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан,

³Регионально-социальный инновационный университет, Шымкент, Казахстан

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОСФОРА В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

В статье рассматриваются результаты исследования анодного окисления элементного фосфора в сернокислых растворах. Изучены влияние различных электрохимических параметров на выход по току окисления фосфора и определены оптимальные условия анодного окисления фосфора. Показаны, что окисление элементарного фосфора идет с образованием гипофосфит-, фосфит- и фосфат-ионов.

Ключевые слова: элементарный фосфор, фосфор-графитовый анод, раствор серной кислоты, фосфат-ионы.

Summary

A. S. Tukibayeva¹, A. B. Bayeshov², A. N. Zhylysbayeva³, N. U. Kamalova³

¹M. Auezov South Kazakhstan state university, Shymkent, Kazakhstan,

²Institute of Organic catalysis and electrochemistry named after D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan,

³Regional – social innovation university, Shymkent, Kazakhstan)

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF PHOSPHORUS IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS

The results of the study of anode oxidation of elemental phosphorus in acid solutions are considered in article. It were studied the influence of different electrochemical parameter on current efficiency of the oxidation of phosphorus and the optimal conditions of anodic oxidation of phosphorus were determined. It was shown that the oxidation of elemental phosphorus proceeds with the formation of hypophosphite-, phosphite- and phosphate-ions.

Keywords: elemental phosphorus, phosphorus-graphite anode, solution of sulphuric acid, phosphate-ions.

Поступила 01.04.2014г.