

A. E. Konurbaev, A. B. Bayeshov, A. S. Kadirbayeva, A. S. Mirishova

«D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan.
E-mail: abibulla.kon@mail.ru, bayeshov@mail.ru, altinay_aidyn2789@mail.ru, ardak_zink@mail.ru

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF ALUMINUM IN SULPHATE-CONTAINING SOLUTION AT POLARIZATION BY INDUSTRIAL ALTERNATING CURRENT

Abstract. The electrochemical behavior of the aluminum electrode in a mixture of H_2SO_4 and Na_2SO_4 solutions at polarization of industrial alternating current with a frequency of 50 Hz is researched. We studied the influence of the main electrochemical parameters: current density, electrolyte concentration, temperature of the solution in the process of dissolving aluminum. By changing the current density on aluminum electrode in the range of 100-300 A/m², aluminum dissolution of current output value increases linearly to 99,5-580%. A significant influence of the concentration of sodium sulphate to the current efficiency of aluminum dissolution is established. At concentration of the electrolyte comprising mixture of sulfuric acid and sodium sulfate of 75 g/l, the current efficiency of the dissolution of the aluminum electrode reaches a maximum value. The influence of the electrolyte temperature on the current efficiency of aluminum dissolution is examined.

It is shown that in mixed solutions of sulfuric acid and sodium sulfate at polarization by industrial alternating current of aluminum electrode, the aluminum sulfate (III) is formed. Thus, we developed a new electrochemical method for the synthesis of aluminum sulfate (III). The dissolution of aluminum with a high current output at polarization by industrial alternating current is defined.

Keywords: alternating current, sodium sulfate, sulphuric acid, electrolysis, aluminum, polarization.

ӨОЖ 541.1.38

A. E. Қонырбаев, А. Б. Баешов, А. С. Кадирбаева, А. С. Мырышова

«Д. В. Сокольский атындағы Жанармай катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

ӨНДІРІСТІК ЖИІЛКТЕГІ АЙНЫМАЛЫ ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ СУЛЬФАТ ИОНДАРЫ БАР ЕРІТІНДІЛЕРДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

Аннотация. Жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған алюминийдің құрамында H_2SO_4 мен Na_2SO_4 бар аралас ерітіндісіндегі еру заңдылықтары алғаш рет зерттелінді. Алюминийдің еруінің ток бойынша шығымына және еру жылдамдығына: айнымалы ток тығыздығының, Na_2SO_4 концентрациясының, электролит температурасының әсерлері қарастырылды. Алдымен, айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері зерттелінді. Ток тығыздығы 100-300 A/m² аралығында, металдың еруінің ток бойынша шығымы 99,5%-580% аралығында сызықты түрде өсетіндігі анықталды. Аралас электролит құрамындағы натрий сульфатының концентрациясын 25-150 г/л аралығында жоғарылатқанда, алюминийдің еруінің ТШ-ы максимум арқылы өтетіндігі анықталды. Сондай-ақ, алюминий электродының еруіне электролит температурасының да мардымды әсер ететіндігі көрсетілді.

Жұмыста алюминий электродын, құрамында күкірт қышқылы және натрий сульфаты бар аралас ерітіндіде еруі кезінде алюминий (III) сульфаты қосылысының түзілетіндігі анықталды. Осылайша, алюминий (III)

сульфаты тұзын электрохимиялық жолмен синтездеудің жаңа тиімді әдісі жасалынды. Өндірістік жиіліктегі айнымалы тоқпен поляризациялау кезінде алюминий электродының жоғарғы тоқ бойынша шығыммен еритіндігі алғаш рет көрсетілді.

Түйін сөздер: айнымалы ток, натрий сульфаты, күкірт қышқылы, электролиз, алюминий, поляризация.

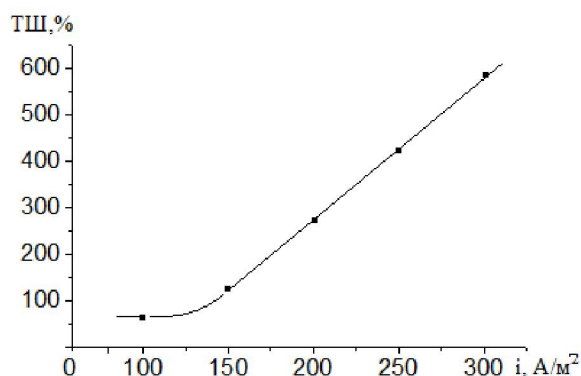
Стационарлы емес тоқтардың әсерімен металдардың еру процестерін бағытталған түрде жүргізіп, соңында олардың қосылыстарын алу мүмкіндігі белгілі. Әсіресе, айнымалы тоқпен поляризациялау кезінде пассивация құбылысы байқалмайтыны және тұрақты тоқтың әсерімен жүрмейтін көптеген процестердің жүруі мүмкін екені көрсетілген. Айнымалы тоқты қолдану өнеркәсіптің, техниканың әртүрлі салаларында кеңінен пайдаланылатын бірқатар металдардың тұздарын синтездеуді іске асыруға ықпал етіп келеді [1-8].

Алюминий электродының айнымалы тоқпен поляризациясы кезіндегі сулы ерітінділерде еруінің механизмдері бойынша бірқатар зерттеулер жүргізілген [9-13].

Алюминий сульфатын көбінесе коагулянт ретінде су тазарту процесінде қолданылады. Суға қосылған алюминий сульфатына аз мөлшерде әк суын қосса, онда коллоидты ерітінді - $Al(OH)_3$ түзіледі. Осы гидроксид өзінің түзілу процесі кезінде судағы қалқымалы бөлшектерді, еріген металл иондары мен бактерияларды адсорбциялап, ірі тұнбаларға агрегацияланып, су түбіне шөктіреді [14-18], бұл кезде судың мөлдірлігі жоғарылады.

Осыған орай, жұмысымыздың мақсаты – алюминий электродтарын құрамында натрий сульфаты және күкірт қышқылы бар аралас ерітіндіде өндірістік жиіліктегі айнымалы тоқпен поляризациялау арқылы алюминий (III) сульфаты қосылысын синтездеу. Айта кету керек, алюминий күкірт қышқылы ерітіндісінде анодты ерімейтіндігі белгілі.

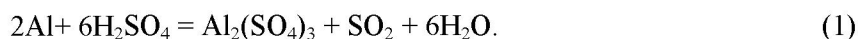
Айнымалы тоқпен поляризацияланған алюминий электродының еруінің тоқ бойынша шығымына тоқ тығыздығының әсері $100-300 \text{ A/m}^2$ аралығында зерттелінді (1-сурет). Тоқ тығыздығы $100-300 \text{ A/m}^2$ аралығында жоғарылатқанда, алюминийдің еруінің тоқ бойынша шығымы $99,5\%-580\%$ аралығында Тафель теңдеуіне сәйкес сызықты түрде өседі. Одан басқа алюминийдің бетін қаптаған оксидтік пленкасының тұрақтылығы азайып, теріс потенциалға ие алюминийдің химиялық жолмен еруі күшейе түседі.



1-сурет – Айнымалы тоқпен поляризацияланған алюминийдің еруінің тоқ бойынша шығымына электродтардағы тоқ тығыздығының әсері: $100 \text{ г/л Na}_2\text{SO}_4 + 50 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$; $\tau = 0,5 \text{ с.г.}$ $t = 20^\circ \text{C}$

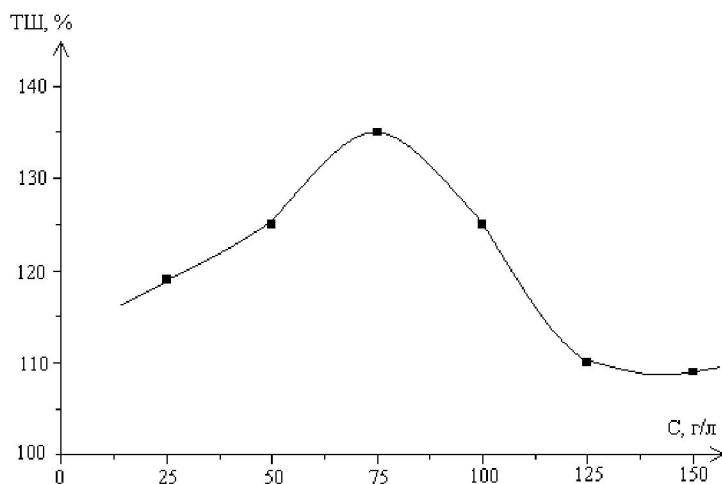
Стационарлы тоқтың электролизі кезінде күкірт қышқылы ерітіндісінде алюминийдің марадымы еруі байқалмайды. Қышқылдың және тұздардың сулы ерітіндісінде аз еритін немесе ерімейтін металдарды (мысалы, Ti , Mo , W , Au , Pd) айнымалы тоқ қатысында жоғары тоқ бойынша шығыммен еритіндігі біздің бұрынғы жұмыстарымызда көрсетілген [19-21]. Бұл жағдай, стационарлы емес тоқтар арасында айнымалы тоқтың артықтықшылығын айқындай түседі.

Суда алюминий іс жүзінде ерімейді. Сондай-ақ, алюминий фосфор қышқылына және сірке қышқылына төзімді. Таза металл ыстық концентрлі күкірт және азот қышқылдарымен әрекеттеседі [22]:

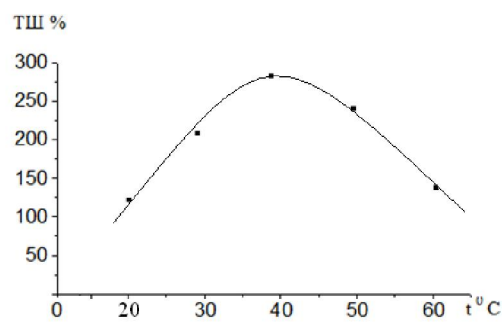


Бірақ қалыпты жағдайда алюминий бетінде барлық уақытта болатын металл оксиді (Al_2O_3) бұл (1) реакцияның жүруіне мүмкіншілік бермейді.

Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруінің ТШ-на ерітіндідегі натрий сульфатының концентрациясының әсері зерттелінді. 2-суретте көрсетілгендей, натрий сульфатының концентрациясын 25 г/л-ден 150 г/л-ге дейін жоғарылатқанда, алюминийдің еруінің ТШ-ы максимум арқылы өтетіндігі анықталды. Натрий сульфатының концентрациясы 25-75 г/л аралығында, алюминийдің еруінің ток бойынша шығымы 119%-дан 135%-ға дейін артатындығын көрсетті. Ал, одан ары қарай Na_2SO_4 концентрацияның өсуі алюминийдің еруінің ТШ-ның біртіндеп төмендеуіне әкеледі. Сульфат иондарының концентрациясының өсуі металл бетінің тотық қабатымен қапталуына мүмкіншілік тудырып, оның реакцияға түсу бейімділігі төмендей түседі. Нәтижесінде алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымы мен ерітіндіде металл иондарының түзілу жылдамдығы төмендейді.



2-сурет –
Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродтарының еруінің ток бойынша шығымына аралас электролит құрамындағы натрий сульфатының концентрациясының әсері:
 $i = 150 \text{ A/m}^2$; $0,5 \text{ H}_2\text{SO}_4$; $\tau = 0,5 \text{ сар.}$; $t = 20^\circ \text{C}$

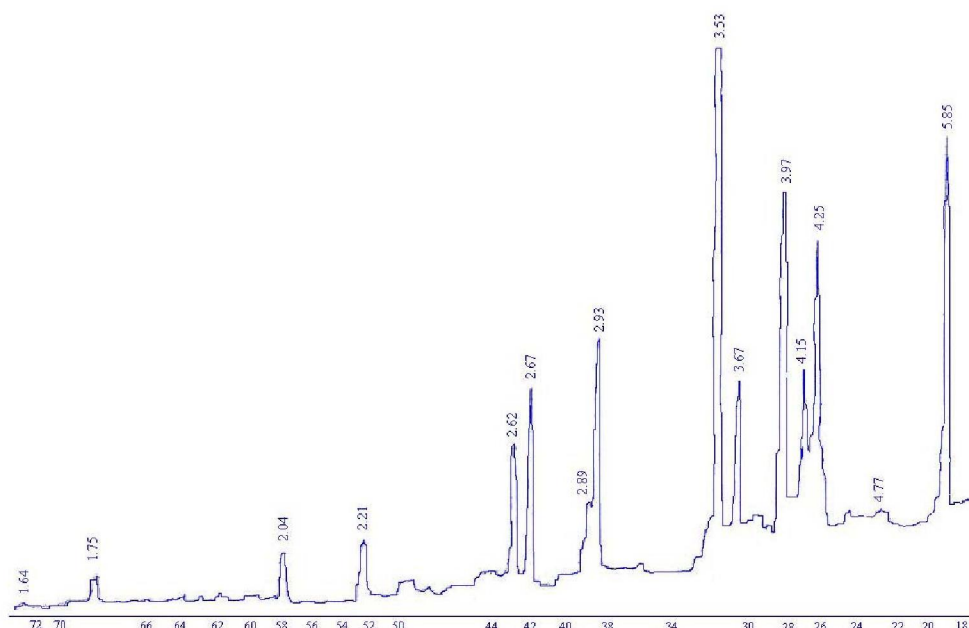


3-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымына аралас электролит температурасының әсері:
 $i = 150 \text{ A/m}^2$; $100 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{H}_2\text{SO}_4$;
 $\tau = 0,5 \text{ сар.}$

Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымына аралас электролит ($100 \text{ г/л Na}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{H}_2\text{SO}_4$) температурасының әсері $30-70^\circ \text{C}$ аралығында зерттелінді (3-сурет). Аралас электролит температурасын $30-40^\circ \text{C}$ -ге арттырғанда, алюминийдің еруінің ток бойынша шығымы $25-275\%$ аралығында жоғарылайды. Электролит температурасын одан ары қарай жоғарылату, ток бойынша шығымның төмендеуіне алып келеді. Бұл құбылысты жоғары температурада алюминийдің бетінде тығыз оксид пленкалардың пайда болуымен байланысты деп болжай түсіндіруге болады.

Электролизден кейінгі электролит буландырылып, түбіне тұнған тұнбаны жуып, кептіру нәтижесінде түзілген ақ түсті ұнтақ рентгенофазалық анализ әдісімен зерттелінді. Рентгенофазалық анализ нәтижесінде түзілген ақ түсті ұнтақтың $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ екендігін дәлелдеді. Барлық рефлекстер алюминий (III) хлоридінің фазаларына сәйкес: $1,75 \text{ A}^\circ$; $2,04 \text{ A}^\circ$; $2,67 \text{ A}^\circ$; $2,93 \text{ A}^\circ$; $3,53 \text{ A}^\circ$; $5,85 \text{ A}^\circ$. Электрохимиялық әдіспен алынған $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ рентгенограммасын 4-суреттен көруге болады.

Сонымен, жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері, алюминий электродтарын құрамында күкірт қышқылы және натрий сульфаты бар аралас ерітіндісінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезінде алюминий (III) сульфаты түзілетіндігі алғаш рет көрсетілді. Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымына негізгі электрохимиялық параметрлердің (электродтағы ток тығыздығы, электролит концентрациясы,



4-сурет – Электрохимиялық жолмен синтезделген $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ тұзының рентгенораммасы (ASTM 30-43)

электролит температурасы) әсерлері зерттелінді. Электролиздің оптимальды жағдайында алюминий (III) сульфатының түзілуінің тоқ бойынша шығымының максималды мәні 100%-дан жоғары болатындығы анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК, серия химия и технологии. - 2011. - №2. - С.3-23.
- [2] Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. Алма-Ата: Наука, 1990, 108 с.
- [3] Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ. - Lambert: Academic Publishing, 2012. - 72 с.
- [4] Никифорова Е.Ю., Килимник А.Б. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока // Вестник ТГТУ. - 2009. - Т15. - № 3. - С. 604-614.
- [5] Шульгин, Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. - Л.: Наука, 1974. - С.74.
- [6] A.S. Kadirbayeva, A. B. Baeshov. Laws of Dissolution of Copper Electrodes Polarized by the Alternating Current in Solution of Potassium Iodide // Acta Physica Polonica A. 2015. - V 128. - № 2-B. - P. 458-460.
- [7] A. B. Baeshov, A.S. Kadirbayeva, M. J. Jurinov. Dissolution of a copper electrode in sulfuric Acid at polarization by an industrial Alternating current. International Journal of Chemical Science. Int. J. Chem. Sci.: 12(3), 2014. - P. 1009-1014.
- [8] Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.К. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // «Мұнай-газ индустриясының инновациялық даму мәселелері» атты VII Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының еңбектері, Алматы, 2015, - 409-413 б.
- [9] Баешов А., Мырзабеков Б., Сарбаева Г.Т. Алюминий электродтарын нейтрал ортада бір және үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау арқылы алюминий гидроксидін алу. «Промышленность Казахстана» журналы, Алматы, №2 (59), 2010. [10] Сарбаева М.Т., Баешов А.Б., Сарбаева Г.Т. Үш фазалы өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының наноразмерлі $\text{Al}(\text{OH})_3$ түзеуі // Химия және химиялық инженерия саласындағы жоғарғы білім мен ғылымның қазіргі мәселелері. «Халықаралық симпозиум материалдары». Алматы. 2013. -Б.134-140.
- [11] Баешов А. Б. Сарбаева М. Т. Сарбаева Г. Т. Өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруі // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и образование в Центральном Казахстане». Караганда. 2013. - Б. 176.
- [12] Қоңырбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибрагимова Г.Н., Мыршыпова А.С. Анодты импульсті токпен поляризацияланған алюминий электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2016, №2. - Б. 5-10. [13] Қоңырбаев А.Е., Баешов А.Б., Ташенов А.Е., Минтаева Г.А. Айнымалы токпен поляризациялау арқылы синтезделген темір, алюминий және темір-алюминий аралас коагулянттарының коагуляциялық қабілетін зерттеу // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2016, №3. - Б. 34-40.
- [14] Баешов А.Б. Экология және су проблемалары. - Дәнекер. 2003. - 270 б.
- [15] И.Л. Кнунянс. М. Алюминий. Краткая химическая энциклопедия /Под ред. Изд-во Советская энциклопедия, 1961. Т.1. - С.147-159.

[16] Кульский Л.А. Указания по применению смешанного алюможелезного коагулянта для обезвреживания и осветления воды. - Изд-во Акад. Архитектуры УССР, 1985. - 16 с. [17] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. - 4-е изд., испр. - М.: Высш. шк., Изд-во Центр Академия, 2001. - 743 с.

[18] Запольский А.К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л.: Химия, 1987, 79. с. [19] Баешов А.Б., Сапиева М.М., Вигдорович В.И., Изтілеуов Ғ.М. Өндірістік айналымы тоқпен поляризацияланған титанның құрамында фторид иондары бар фосфор қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2014, №1 (403). - Б. 7-10.

[20] Баешов А.Б., Абдувалиева У.А. О влиянии различных параметров на электрохимическое поведение вольфрама в нейтральных средах при наложении промышленного переменного тока // Известия Научно-Техническое Общество «КАХАК», 2009, № 2(24). - С. 24-27.

[21] Баешов А.Б., Иванов Н.С., Абдувалиева У.А., Баешова А.К., Конурбаев А.Е., Журинов М.Ж. Анодное поведение вольфрама в сернокислом растворе // Вестник НАН РК, 2011, № 2. - С. 29-31.

[22] Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / под ред. Р.А. Лидина. - М.: Химия, 2000. - 480 с.

REFERENCES

- [1] Bayeshov A.B. *Izvestiya NAS RK*, **2011**, 2, P. 3-23 (in Russ.).
- [2] Bayeshov A.B. *Alma-ata: Nauka*, **1990**. - 108 p. (in Russ.).
- [3] Baeshov A. B. Baeshova A. K. Electrochemical methods of preparation of inorganic substances, Lambert, Academic Publishing, Germanija, **2012**, - 7 p (in Eng.).
- [4] Nikifarova E.Y., Klimnik A.B. *Vestnik TGTU*. - **2009**. - T. 15. - №3. - P. 604-614. (in Russ.).
- [5] Shulgin L.P. *Elektrohimicheskie processy na peremennom toke*. - L.: Nauka, **1974**. - P. 74. (in Russ.).
- [6] Kadirbayeva A.S., Baeshov A. B., *Acta Physica Polonica A*. **2015**. - V 128. - № 2-B. - P. 458-460. (in Eng.).
- [7] Baeshov A. B., Kadirbayeva A.S., Jurinov M. J. *International Journal of Chemical Science. Int. J. Chem. Sci.*: 12(3), **2014**. - P. 1009-1014. (in Eng.).
- [8] Baeshov A. B., Kadirbayeva A.S., Baeshova A.K. *Konference*, Almaty, **2015**. - P. 409-413. (in Kazakh).
- [9] Baeshov A.B., Mirzabekov B., Sarbaeva G.T. *Promishlennost Kazahstana*, Almaty, №2 (59), **2010**. (in Kazakh).
- [10] Sarbaeva M. T., Baeshov A. B., Sarbaeva G. T. *Halikaralik simpozium materialdari*, Almaty, **2013**. -P. 134-140. (in Kazakh).
- [11] Baeshov A. B., Sarbaeva M. T., Sarbaeva G. T. *Materiali konferencii. Karaganda*, **2013**. -P. 176. (in Russ.).
- [12] Konurbayev A.E., Baeshov A.B., Ibragimova G.N., Mirishova A.S. *RK NAN Habarlary*, **2016**, №2. -P. 5-10. (in Kazakh).
- [13] Konurbayev A.E., Baeshov A.B., Tashenov A.E., Mintaeva G.A. *RK NAN Habarlary*, **2016**, №3. -P. 34-40. (in Kazakh).
- [14] Baeshov A. B. *Ekologiya zhane su problemalari*. - Daneker. **2003**. - 270 b. (in Kazakh).
- [15] Knunyans I.L., *Aluminiy. Izd-vo Sovetskaya incklopedia*, **1961**. T. 1. - P. 147-159. (in Russ.).
- [16] Kulskii L.A. *Ukazaniya po premeneniyu smeshannogo aluimozhelezogo koagulznta dlya obescvechivanie i osvetleniya vodi*. - Izd-vo Akad. Arhitektury USSR, **1985**. - 16 p. (in Russ.).
- [17] Ahmetov N.S. *Obshaya i neorganicheskaya himiya: ucheb. dlya vuzov*. - 4-oe izd., ispr. -M.: Vish. shk., Iz-vo Centre Akademii. **2001**. - 743 p. (in Russ.).
- [18] Baeshov A.B., Sapieva M.M., Vigdorovich V.I., Iztileuov G.M. *RK NAN Habarlary*, **2014**, №1. -P. 7-10. (in Kazakh).
- [19] Zapolskii A.K., Baran A.A. *Koagulyanti i flokuliyanti v processah ochistki void*. L.: Himiya, **1987**, 79 p. (in Russ.).
- [20] Baeshov A.B., Abdualieva U. A. *Izvestiya Obshchestvo Kahak*, **2009**, №2(24). -P. 24-27. (in Russ.).
- [21] Baeshov A.B., Ivanov N.S., Abdualieva U. A., Baeshova A.K., Konurbayev A.E., Jurinov M. J. *Vestnik NAN RK*. - **2011**, № 2. - P. 29-31. (in Russ.).
- [22] Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. *Himicheskie svoistva neorganicheskikh veshstv*. - M.: Himiya, **2000**. - 480 p. (in Russ.).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

А. Е. Конурбаев, А. Б. Баешов, А. С. Кадирбаева, А. С. Мырышова

АО «Институт топлива, катализа и электрохимия им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казакстан

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение алюминиевого электрода в смеси растворов H_2SO_4 и Na_2SO_4 при поляризации промышленным переменным током с частотой 50 Гц. Изучено влияние основных электрохимических параметров: плотность тока, концентрация электролита, температура раствора на процесс растворения алюминия. При изменении плотности тока на алюминиевом электроде в интервале 100-300 А/м² величина выхода по току растворения алюминия повышается линейно до 99,5-580%. Установлено значительное влияние концентрации сульфата натрия на выход по току растворения алюминия. При концентрации электролита, содержащего смесь серной кислоты и сульфата натрия, равной 75 г/л, выход по току растворения алюминиевого электрода достигает максимальной величины. А также исследовано влияние температуры электролита на выход по току растворения алюминия.

Показано, что в смеси растворов серной кислоты и сульфата натрия при поляризации промышленным переменным током алюминиевого электрода образуется соединение сульфата алюминия (III). Таким образом, разработан новый электрохимический метод синтеза сульфата алюминия (III). Определено растворение алюминия с высокими выходами по току при поляризации промышленным переменным током.