

ӨОЖ.541.135.6.

А.Б. БАЕШОВ, Г. Қ. АЙБОЛОВА, А. Қ. БАЕШОВА

НИТРАТ ИОНДАРЫНЫҢ АЗОТҚА ДЕЙІН КАТОДТЫ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫН ЗЕРТТЕУ

Қышқылды ортада нитрат-иондарының катодты тотықсыздануы зерттеулері нәтижелері келтірілген. Катализатор қатысында нитрат-иондарының тотықсыздануына ток бойынша шығуына әртүрлі параметрлердің әсері зерттелді. Нитрат иондарының тотықсыздануының соңғы өнімі – газ тәрізді азот екені анықталды.

Нитрат иондарының электрохимиялық тотықсыздануын зерттеудің теориялық және практикалық маңызы зор. Әдебиетте нитрат иондарының катодты тотықсыздануы кезінде азот қостотығының, нитрит-иондарының, диазот тотығының, гипонитрит-иондарының, элементті азоттың, гидроксилминнің және аммиактың түзіле алатындығы көрсетілген [1]. Жоғарыда көрсетілген қосылыстардың барлығы да халық шаруашылығында және өндірістерде кеңінен қолданылады: азот қостотығы – нитриттеуші агент ретінде; нитраттар – бояу, тамақ өндірістерінде және медицинада; азот тотығы – химиялық өндірістерге қажет жартылай өнім ретінде; диазот тотығы – медицинада және т.б. И.В.Окниннің зерттеуінде [2] және [3-5] жұмыстарда азот қышқылының әртүрлі электродтардағы тотықсыздануы қарастырылған [4,5]. Ғылыми еңбектерде нитрат-иондарының кадмий катодында тотықсыздану үрдістері зерттелген (ерітінді рН – 2-3 болған жағдайда). Тотықсыздану потенциалы минус 0,5-0,6 В екендігі және үрдістің өнімі ретінде азотты қышқыл түзілетіндігі анықталды.

Хемсон және Пирси [6] 1 М KNO_3 ерітіндісін индий электродында катодты поляризациялағанда («минус» 1,2-1,4 В) нитрит-иондарының түзілетіндігі көрсетілген.

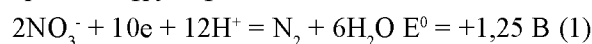
[7,8] жұмыста графит және тотықпайтын болат электродтарында нитрат-иондарының диазот тотығына (N_2O) дейін тотықсызданатыны туралы мәліметтер келтірілген. Сұйытылған азот қышқылын мәні төмен ток тығыздықтарында катодты поляризациялағанда, қосымша өнім ретінде азоттың түзілетіні байқалған [9].

Осыған орай біздің ұсынып отырған жұмысымызда, күкірт қышқыл ортада нитрат-иондарын қатты электродта тотықсыздандырып, элементті азоттың түзілу үрдістері зерттелді.

Алдын ала жасалынған тәжірибелер, күкірт

қышқылды ортада NO_3^- – иондары графит электродында элементті азотқа дейін тотықсызданбайтынын көрсетті. Нитрат-иондарының катодты тотықсыздануы, әртүрлі электродтарда және гомогенді катализаторлар қатысында зерттелді. Зерттеу нәтижелері, NO_3^- -иондарының титан электродында, құрамында металл тұздары бар ерітінділерде азотқа дейін өте жақсы тотықсызданатындығын көрсетті. Осыған орай бұл мақалада нитрат-иондарының азотқа дейін тотықсыздануы, жаңа біз ұсынған катализатор (ноухау) қатысында зерттелді және үрдіске әртүрлі факторлардың әсерлері қарастырылды.

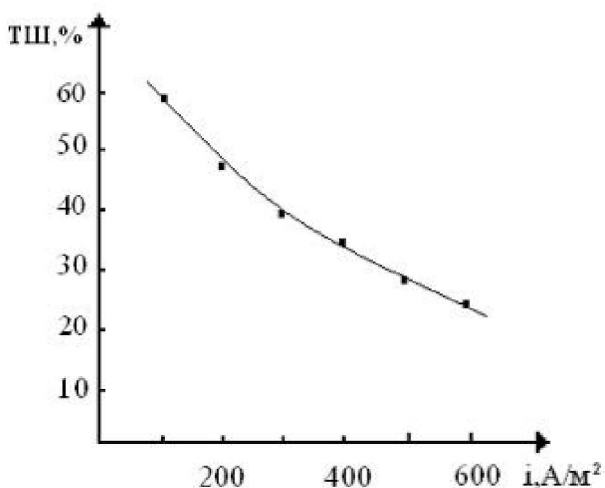
Әдеби деректер бойынша [10] стандартты потенциалдар мәніне сәйкес, нитрат-иондарының катодта тотықсыздануы, негізінде, мына реакция арқылы жүруі мүмкін:



Зерттеу жұмыстары қышқыл ортада (0,5М H_2SO_4), гальваностатикалық жағдайда, көлемі 100 мл термостатталған электролизерде жүргізілді. Тұрақты ток – «В-24» маркалы ток түзеткіш қондырғысы арқылы алынды. Электродтар кеңістігі «МК-40» мембранасымен бөлінген. Зерттеулерде катод ретінде – титан пластинкасы, анод ретінде – графит электроды қолданылды. Негізгі тәжірибелер ұзақтығы – 0,5 сағат.

Нитрат-иондарының азотқа дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымына – титан электродындағы ток тығыздығының (A/m^2), нитрат – және катализатор концентрацияларының (г/л), электролиз ұзақтығының (t, сағ) және электролит температурасының (t, °C) әсерлері қарастырылды. Электролизден кейін түзілген газ түріндегі азот мөлшеріне белгілі әдіс бойынша талдау жасалды [11].

Катализатор қатысында азоттың түзілу үрдісіне катодтағы ток тығыздығының әсері – 100–600 A/m^2 интервалында қарастырылды. Ток тығыздығының артуы нитрат-ионының тотықсыздануының ток



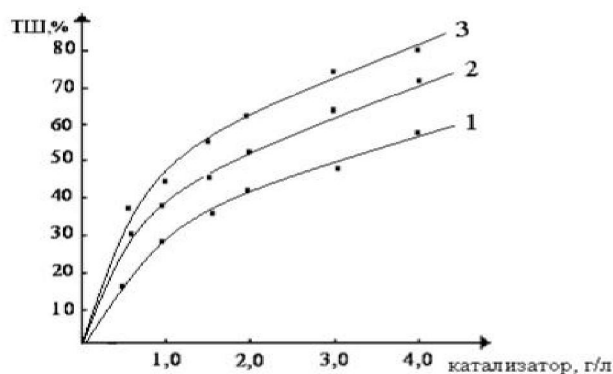
1-сурет. 0,5М күкірт қышқылы ерітіндісінде нитрат-иондарының элементті азотқа дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері. ($[KNO_3] = 1M$, катализатор = 4 г/л.)

бойынша шығымын төмендететіндігі анықталды (1-сурет). Эксперимент нәтижелері күкірт қышқылы ерітіндісінде нитратионының электрохимиялық тотықсыз-данып азоттың түзілуінің, ток тығыздығының мөлшеріне тікелей тәуелді екендігін көрсетеді. Ток тығыздығының өсуіне сәйкес, азоттың түзілуінің ток бойынша шығымының төмендеуін, қосымша сутегі газының түзілу үлесінің артуымен түсіндіруге болады:

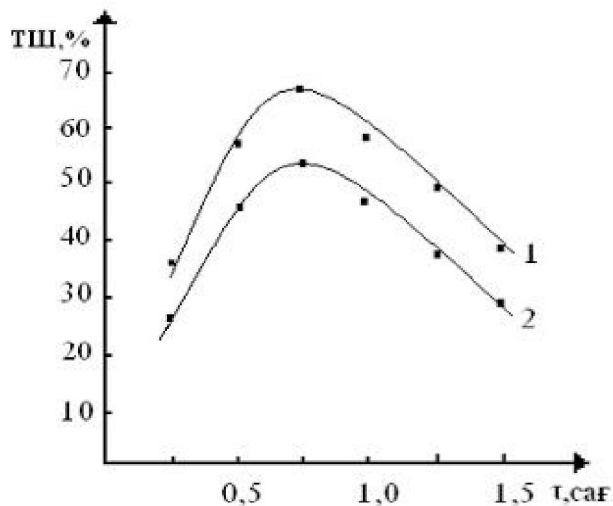


Осы тәжірибелердегі оңтайлы мәндерді пайдалана отырып, нитрат-ионының тотықсыздануына катализатор концентрациясының әсерін зерттедік (2-сурет). Катализатор концентрациясының артуымен нитрат-ионының тотықсыздануының ток бойынша шығымы мардымды өседі. Егер назар аударатын болсаңыздар, катализатор концентрациясы нөлге тең болғанда, нитрат-иондарының азотқа дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымы нөлге тең. Нитрат-иондарының концентрациясы өскен сайын азоттың түзілуінің ток бойынша шығымы өседі. Мысалы, 3 М KNO_3 ерітіндісінде нитрат-иондарының азотқа дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымы 75 %-тен асады. Жан-жақты зерттеу нәтижесінде катализаторлардың электрод үрдісіне әсер ету механизмі анықталды.

Электролиз ұзақтығының ток бойынша шығымына әсері 3-суретте көрсетілді. Осы суреттен көріп тұрғанымыздай, электролиз ұзақтығы 0,25-1,5 сағат аралығында болғанда ток бойынша шығым біртіндеп өсіп 0,75 сағат кезінде, ең жоғарғы мәніне



2-сурет. 0,5М күкірт қышқылы ерітіндісінде нитрат-иондарының элементті азотқа дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымына катализатор – концентрациясының әсері. $i_k = 100A/m^2$; (KNO_3 , M: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5)

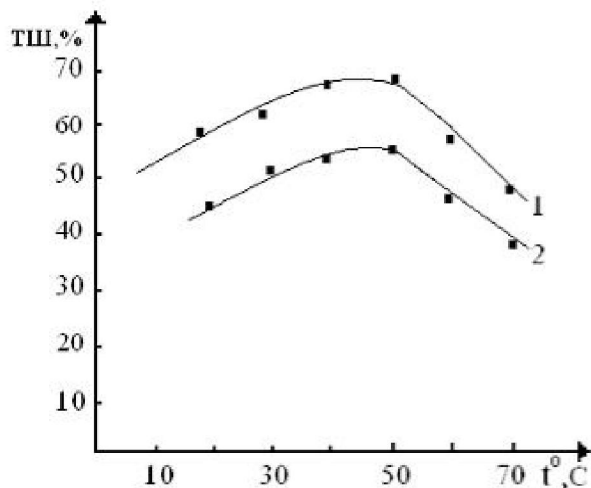


3-сурет. Нитрат-иондарының элементті азотқа дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері. (1- $i = 100A/m^2$, 2 – $i = 200A/m^2$, $[KNO_3] = 1M$, катализатор = 4 г/л)

65,9 %-ға жетті, ал одан кейін төмендеуі байқалады. Бұл құбылысты электролиз ұзақтығы өскен сайын электрод бетінде жанама үрдістердің үлесінің өсуімен және нитрат-иондарының концентрациясының төмендеуімен түсіндіруге болады. Нәтижесінде ток бойынша шығым төмендей түседі.

Температураның жоғарылауымен нитрат-ионының тотықсыздануының ток бойынша шығымының алғашқыда жоғарылап ал $50^\circ C$ кейін төмендегені байқалады (4-сурет). Ерітінді температурасы $50^\circ C$ болғанда нитрат-иондарының тотықсыздануының ток бойынша шығымы 67,7%, ал $70^\circ C$ кезінде 48,3 %-ға тең.

Қорыта айтқанда, нитрат-иондарының тотықсыздануы катализатор қатысында алғаш рет



4-сурет. Нитрат-иондарының элементті азотқа дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері.
(1 – $i = 100 \text{ А/м}^2$, 2 – $i = 200 \text{ А/м}^2$, $[\text{KNO}_3] = 1 \text{ М}$, катализатор = 4 г/л, $t = 0,5 \text{ сағ}$)

зерттеліп, бұл иондардың азотқа дейін жоғарғы ток бойынша шығыммен тотықсызданатындығы көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

1. *Кварацхелия Р.К.* Электрохимическое восстановление кислородных соединений азота. Тбилиси: Мецниереба, 1978. 113 с.
2. *Окнин И.В.* Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1967. № 6. С. 668.
3. *Facsko G., Golumbioschi F.* Electrochimica Acta. 1967. N 12. P. 1495.

4. *Ильина Л.К., Львов А.Л., Трепак Н.М.* // Тезисы Всесоюзной конференции по электрохимии. Тбилиси: Мецниереба, 1969. С. 291.

5. *Трепак Н.М., Ильина Л.К., Львов А.Л., Родникова В.Н.* // Электрохимия. 1972. № 9. С. 939.

6. *Hampson N.A., Piercy R. J.* // Electroanal. Chem. 1973. N 45. P. 326.

7. *Epstein J.A., Levin Y., Raviv S.* Electrochimica Acta. 1964. N 9. P. 1665.

8. *Raviv S., Malkiely S., Seroussi A.* Chim. Ind. 1967. N 9. P. 1429.

9. *Хомяков В.Г., Фиошин М.Я.* Химическая промышленность. 1958. № 6. P. 335.

10. *Угай Я.А.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1989. 468с.

11. Практикум по общей неорганической химии / Под ред. М.Х.Карапетьянца, С.И.Дракина. М.: Высшая школа, 1969. 288 с.

Резюме

Впервые исследовано катодное восстановление нитрат-ионов в сернистом растворе на титановом электроде. Установлено, что в присутствии катализатора нитрат-ионы восстанавливаются до азота с высокими выходами по току.

Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы қаласы.

Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті Кентау қаласы

Поступила 04.04.2006 г.