

Ә.Б. БАЕШОВ, М.Т. САРБАЕВА, Г.Т. САРБАЕВА

ҮШ ФАЗАЛЫ АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ТЕМІР ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ АЗОТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ҚАСИЕТІ

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

Үш фазалы жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған темір электродтарының азот қышқылы ерітіндісінде еріп, темір (III) нитраты түзілетіндігі көрсетілген. Белгілі бір жағдайларда темір нитратының түзілуінің ток бойынша шығымы 100%-дан асатындығы анықталған.

Бұл жұмыс темірдің электрохимиялық қасиетін жиілігі 50 Гц өндірістік үш фазалы айнымалы ток қатысында қышқыл орта – азот қышқылы ерітіндісінде поляризациялау арқылы оның қосылысын синтездеуге арналған /1-5/. Темір электродының сулы орталардағы электрохимиялық қасиеті өте көп зерттелген, дегенмен барлық уақытта бір-біріне сәйкес келетін нәтижелер алу мүмкін бола бермейді. Жүргізілген зерттеу жұмыстарының басым көбі темір коагулянттарын алуға арналған /1-3/. Еңбекте темірдің электрохимиялық қасиеті сулы ерітінділерде айнымалы ток қатысында зерттелген және зерттеу нәтижесінде темірдің екі және үш валентті қосылыстарын алуға болатындығы анықталған.

Темірдің бейорганикалық қосылыстарын синтездеу мақсатында үш фазалы айнымалы токпен азот қышқылының ерітіндісінде темірді поляризациялаған кезде алынған эксперимент нәтижелері электролиз процесін түсіндіруге және темірдің әртүрлі қосылыстарын осы әдіспен синтездеуге болатынын көрсетіп отыр. Осыған орай электролиздің стационарлы емес режимінде поляризацияланған металдың еру процесіне айнымалы ток тығыздығының, электролит концентрациясының ерітінді температурасының, электролиз ұзақтығының әсерлері қарастырылды.

Алдын ала жүргізген тәжірибелер темірді азот қышқылы ерітіндісінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялағанда, темір (III) нитратының түзілетіндігін көрсетті.

Бөлме температурасында темір концентрлі азот қышқылдарымен әрекеттеспейді, пассивтеледі, бірақ қайнау температураларында нитрозды газдарын (көп жағдайда NO₂) бөле отырып, ерітіндіге өтіп темір (III) нитраты түзіледі. Жоғары температурада күкірт қышқылы темірмен әрекеттесіп, үш валентті металл сульфатын түзеді:



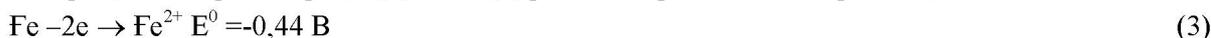
Кездесетін осындай қиындықтарға байланысты, химиялық синтезді электрохимиялық синтезбен алмастыру қажеттігі туындайды.

Темірдің екі валентті иондар түзе еру реакциясының стандартты электродтық потенциалы ($E^0 = -0,44\text{В}$) теріс мәнге ие болғанымен, оның бетінде атмосфералық жағдайда түзілетін тотықтық қабат, металды суда еруден сақтайды, ал қышқылдарда, мысалы, тұз қышқылында темір біршама жақсы ериді:



Қышқыл ерітінділерінде жоғарғы ток тығыздықтарында темірдің анодтық тотығу кезінде негізінен жүретін процесс – металл бетінде тотықтық қабаттың түзілуі.

Үш темір электродтарын қышқыл ортада айнымалы токпен поляризациялағанда анодтық жартылай периодта темір электроды (2) және (3) реакциялары бойынша ери алады:



Темірдің қышқыл ортада электрохимиялық реакция бойынша еруі диффузиялық режимде өтетіні белгілі.

Айнымалы токтың катодтық жартылай периодында темір электродтарының бетінде сутегінің бөліну және нитрат-иондарының тотықсыздану реакциялары жүреді:



Ерітінді көлемінде түзілген темір (III) иондары нитрат-иондарымен әрекеттесіп, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ түзеді:



Азот қышқылы ерітіндісінде темірдің қарқынды еріп, сарғыш түсті $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ тұзы түзілетіндігі темірдің электрохимиялық еру процесіне, нитрат-иондарының активті әсер етуімен түсіндіріледі.

Темірдің үш валентті ион күйінде еруіне қарамастан, электрод бетінде тотықтық пленканың да түзілуі мүмкін.

Электросинтез процесі сыйымдылығы 300-400 мл электролизерде ерітіндіні араластырусыз жүргізілді. Электролит ретінде азот қышқылының ерітіндісі (0,05 моль/л) қолданылды. Электродтар 99,98% темір пластиналарынан дайындалды. Үш фазалы айнымалы ток өндіріс тізбегінен үш фазалы трансформатор арқылы алынды. Темір электродтарының салмақтарының өзгеруіне қарап, айнымалы токтың анод жартылай периоды бойынша темірдің еруінің ток бойынша шығымы есептелінді.

Электролиз кезінде түзілген темір (III) иондарының ток бойынша шығымы электролизге дейінгі және электролизден кейінгі электрод салмағының айырымы бойынша есептелді.

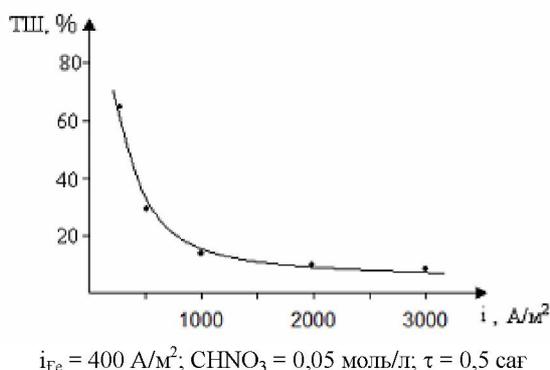
Темірдің айнымалы ток кезіндегі қышқыл ортадағы электрохимиялық еруі темір электродтарына берілген ток тығыздығына тәуелді 400-3000 A/m^2 аралығында зерттелінді (1-сурет). Темір электродтарындағы ток тығыздығының артуына сәйкес, бастапқыда темір (III) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы төмендейді. Ток тығыздығының артуымен темір электродының (2) және (3) реакциялары бойынша еруі нашарлайды. Темір (III) нитратының ток бойынша шығымының төмендеуін, жоғары ток тығыздықтарында электрод бетінде тотықтық қабаттың түзілу жылдамдығының артуымен және қосымша реакциялардың жүруімен түсіндіруге болады.

2-суретте темір (III) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына ерітінді концентрациясының әсері берілген. Электролиз кезінде азот қышқылы ерітіндісінің концентрациясы 0,05-3,0 моль/л дейін өзгертілді.

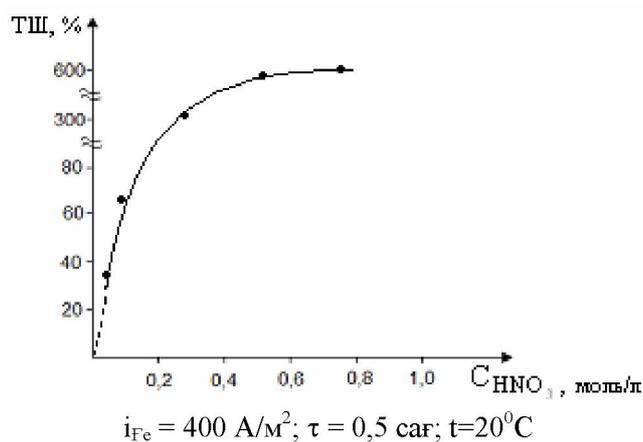
Азот қышқылы концентрациясының артуымен темір (III) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы артады. Бұл күшті тотықтырғыш болып табылатын азот қышқылының табиғатымен түсіндіріледі. ТШ-ның 100%-дан көп артып кетуі темірдің қосымша химиялық жолмен еритіндігін көрсетеді:



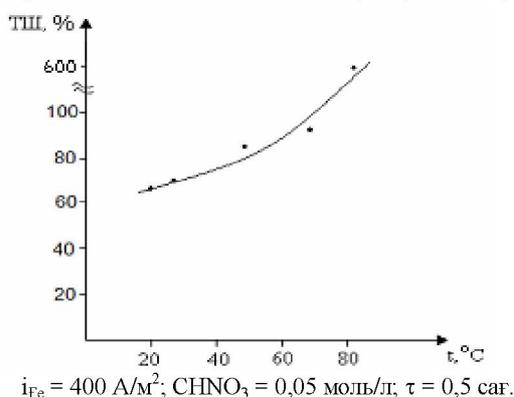
Темір электродының қышқыл ортадағы электрохимиялық қасиетіне электролит температурасының әсері 20-80 °С аралығында зерттелінді. Температураның жоғарылауы темірдің еруінің ток бойынша шығымын арттырады. Жоғары температура темір беті тотықтық пленкадан толық арылып, темірдің электрохимиялық еруімен қатар химиялық еру жылдамдығы да артады (3- сурет).



1-сурет. Темір (III) ионының түзілуінің ток бойынша шығымына үш фазалы айнымалы ток тығыздығының әсері

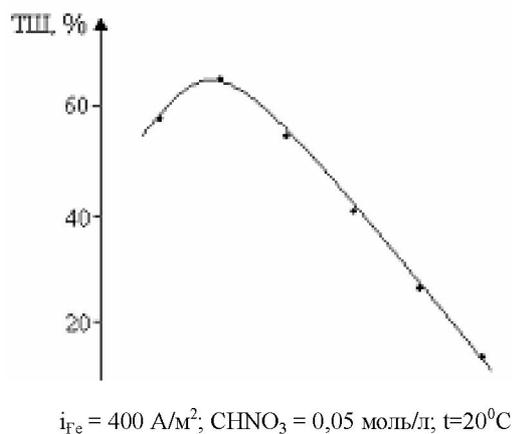


2-сурет. Темірдің еруінің ток бойынша шығымына азот қышқылы концентрациясының әсері



3-сурет. Темір (III) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері

Темір электродының еруінің ток бойынша шығымына электролиз уақытының әсері 0,25-1,5 сағат аралығында жүргізілді (4-сурет). Электролиз уақытының артуымен ток бойынша шығымның төмендеуін ерітіндідегі нитрат-иондарының концентрациясының біртіндеп азаюымен түсіндіруге болады. Сондай-ақ бұл құбылысты уақыт өте темір электродының беті $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ қабатымен қапталып пассивтелуімен байланысты болуы мүмкін.



4-сурет. Темір (III) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз уақытының әсері

Қорытындылай келе, темір электродының үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті қышқыл орта – азот қышқылы ерітіндісінде зерттеліп, электролиз өнімі ретінде темір (III) нитраты түзілетіндігі анықталды.

ӘДЕБИЕТ

1. Краснобородько И.Г., Светашева Е.С. Электрохимическая очистка сточных вод. Л.: ЛИСИ, 1978, с. 89.
2. Баешов А., Сарбаева Г.Т., Баева К., Баешова А.К. Способ получения хлорида железа (II). Предварительный патент РК № 18325 от 26.06.2007. Опубл.в бюлл № 3 15.03.2008
3. Баешов А., Андамасов Р.С., Галиева А.С и др. Формирование гидроксида железа (II) при поляризации переменным током. Комплексное использование минерального сырья. №5, 1993, с. 86.
4. Баешов А., Егинбаева А., Баешова А.К. Об образовании гидроксида железа при поляризации железных электродов переменным током в хлоридном растворе. Вестник КазГУ им. аль-Фараби, 2002, № 3 (27), с. 99-102.
5. Баешов А., Егинбаева А., Баешова А.К. Исследование электрохимических процессов на железных электродах при поляризации переменным током в солянокислой среде. Наука и образование южного Казахстана, 2001, №25, с. 190-192.

LITERATURE

1. Krasnoborodko I.G., Svetasheva E.S. *Lisi*, 1978, 89 (in Russ).
2. Bayeshov A., Sarbaeva G.T., Baetova K., Bayeshova A.K. *Patent application RK №18325 26.06.2007. Published in bulletin №3 15.03.2008* (in Russ).
3. Bayeshov A., Andamasov R.S., Galieva A.S. *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syrya*, №5, 1993. 86. (in Russ).
4. Bayeshov A., Eginbaeva A., Bayeshova A.K. *Vestnik Kaz GU by the name of Al-Farabi* 2002, №3 (27), 99-102. (in Russ).
5. Bayeshov A., Eginbaeva A., Bayeshova A.K. *Nauka I obrazovanie yuzhnogo Kazakhstana*, 2001, №25, 190-192. (in Russ).

A.B. Baeshov, M.T. Sarbaeva, G.T. Sarbaeva

ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТРЕХФАЗНЫМ ТОКОМ

Показано, что при поляризации железных электродов в азотнокислом растворе промышленным трехфазным током в растворе формируется нитрат железа. Установлено, что в определенных условиях кажущийся выход по току образования нитрата железа превышает 100%.

A.B. Bayeshov, M.T. Sarbayeva, G.T. Sarbayeva

BEHAVIORS OF IRON IN NITRIC ACID SOLUTION DURING POLARIZATION BY AN ALTERNATING THREE-PHASE CURRENT

It is shown that during polarization of ferrous electrodes in nitric acid solution with an industrial three-phase current the formation of iron nitrate takes place. It was found that in certain conditions the yield on current for iron nitrate formation exceeds 100%.