

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

ТЕМІР ЭЛЕКТРОДТАРЫН ӨНДІРІСТІК ҮШ ФАЗАЛЫ АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ ТЕМІР СУЛЬФАТЫН АЛУ

Аннотация

Бұл ғылыми еңбекте күкірт қышқылы ерітіндісінде темір электродының жиілігі 50Гц өндірістік үш фазалы айнымалы ток қатысындағы еру заңдылықтары зерттелінді. Темір электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісінде темір (II) сульфатын FeSO_4 түзе электрохимиялық еру ерекшеліктері анықталып, оларға әртүрлі факторлардың әсері қарастырылды.

Тірек сөздер: үш фазалы айнымалы ток, стационарлы емес ток, темір, темір (II) сульфаты, поляризация.

Ключевые слова: трехфазный ток, нестационарный ток, железо, сульфат железа, поляризация.

Keywords: three-phase current, not stationary current, iron, sulfate iron, polarization.

Қазіргі кезеңде Қазақстан Республикасындағы су бассейндерінің ластануы мен ауыз су сапасының талапқа сай келмеуі бүгінгі күннің басты және өткір экологиялық проблемалардың бірі болып отыр. Қоршаған ортаны қорғау қазіргі кезеңдегі ең басты мәселелердің бірі. Қоршаған ортаның әртүрлі заттармен ластануы ең алдымен шаруашылық - ауыз сумен қамтамасыз етудегі жер беті және жерасты суының сапасына әсер етеді. Түрлі өнеркәсіп орындарынан және күнделікті тұрмыстан шыққан, ішуге жарамсыз ағызынды сулар жауын-шашын, жер асты ағынды сулармен араласуына байланысты судың органолептикалық, химиялық қасиеттері өзгерді. Өндірістік қалдықтармен бірге суға ауыр металдардың тұздары мен әртүрлі органикалық заттар да түседі [1-3]. Суды түрлі дисперсті және еріген ластаушы заттардан флокуляция мен коагуляция арқылы тазалау технологиясын біртіндеп жетілдіріп келеді. Флокулянттар мен коагулянттардың сулы ерітінділерінің қасиеттері жан-жақты зерттеліп, оларды қолданудың технологиялық параметрлері жетілдірілуде. Сондықтан бұл мақалада коагулянт болып табылатын темір сульфатын алудың жаңа әрі тиімді әдісі ұсынылып отыр.

Темір сульфаты – темір құрылымына негізделген өте тиімді біріншілік коагулянт. Жарамсыз ағынды құбыр суларын тазалауда және ауыз су дайындығында аса тиімді коагулянт, сол себепті кеңінен қолданыс тауып келеді.

Ричардс және Бер [4] алғаш рет өте ұсақталған темірді қолдану арқылы әртүрлі термодинамикалық нәтижелер алған. Рендалл және Франдсен [5] Fe^{2+} иондарының түзілуінің еркін энергиясы 20310 кал тең екендігін есептеп тапқан .

Қышқылды ортада темірдің сутегі ионымен тотығу стандартты әлеуеті $-0.44V$, ал сілті ертінділерінде $-0.05 V$ тең. Сондықтан темір қышқылды ортада тез тотығады. Темір тотықтарының түзілуі, оттегінің әсер етуі арқылы ғана мүмкін. Даркен және Гарри [6] еңбектерінде FeO және темірдің басқа тотықтарының түзілуінің термодинамикалық мәндері келтірілген.

Темірдің және оның қосылыстарының қышқылдық, негіздік және нейтрал орталарындағы оттекті қосылыстарға айналу мүмкіндіктері және олардың стандартты тотығу-тотықсыздану әлеуеттері төмендегі 1-кестеде келтірілген.

Темірдің еруі кезінде ертінді қышқылдылығы ерекше рөл атқарады. Бұл, металл гидрокешендерінің электродтық реакцияға қатысуымен байланысты.

Темір сұйытылған қышқылдарда оңай еріп, сутекті ығыстырып шығарады. Концентрленген күкірт қышқылы салқын күйде темірге әсер етпейді, себебі бұл кезде ол алюминий және хром сияқты пассивтенеді.

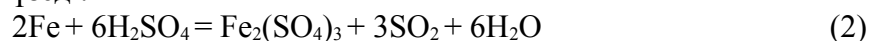
Кәдімгі температурада темір сұйытылған күкірт қышқылымен төмендегі реакция арқылы әрекеттеседі:



1-кесте – Темір электродындағы кейбір электрохимиялық реакциялардың стандартты электродтық әлеуеттері

Электродтық реакциялар	Электродтық потенциал, В
$Fe = Fe^{2+} + 2e$	-0,440
$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e$	-0,085
$2Fe(OH)_2 = Fe_2O_3 + H_2O + 2H^+ + 2e$	-0,057
$2Fe + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e$	-0,051
$Fe + 3H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$	-0,047
$Fe - 3e = Fe^{3+}$	-0,037
$Fe + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e$	-0,059
$Fe(OH)_2 + H_2O = Fe(OH)_3 + H^+$	-0,271
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	-0,771
$Fe^{2+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+ + e$	+0,914
$3Fe^{2+} + H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e$	+0,980
$HFe_2 + 2H_2O = FeO_4^{2-} + 5H^+ + 4e$	+1,001
$Fe^{3+} + 4H_2O = FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$	+1,70

Бөлме температурасында темір концентрлі күкірт қышқылымен әрекеттеспейді, пассивтеледі, ал жоғары температурада темір күкірт қышқылымен әрекеттесіп, үш валентті металл тұздарын түзеді:

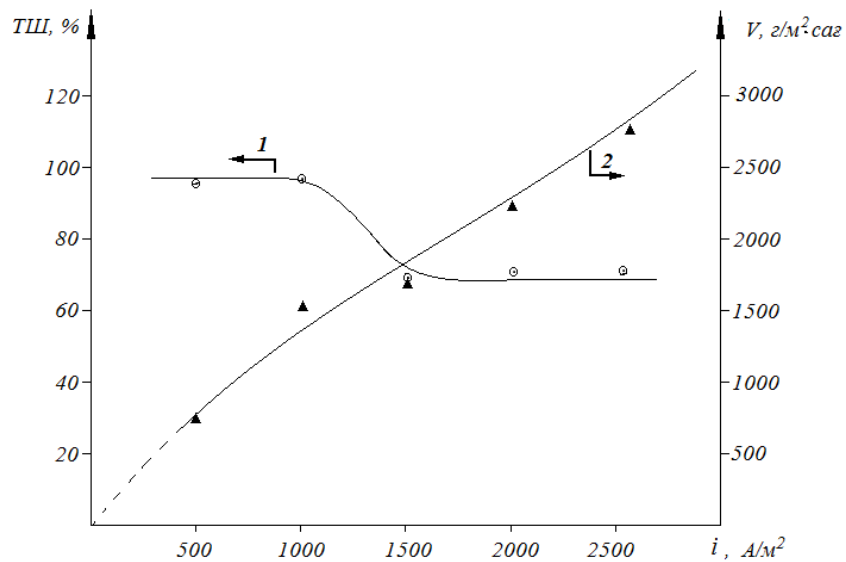


Бұл ғылыми-зерттеу жұмысында алғаш рет жиілігі 50 Гц өндірістік үш фазалы айнымалы ток қатысында темір электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық еру заңдылықтары зерттелінді. Өндірістік айнымалы токпен поляризациялау - қиын еритін металдардың да қосылыстарын алуда және бұл кезде бұл процесің сапалылығы мен тиімділігі жоғары екендігі бұрынғы мәліметтерде келтірілген [3, 7, 8].

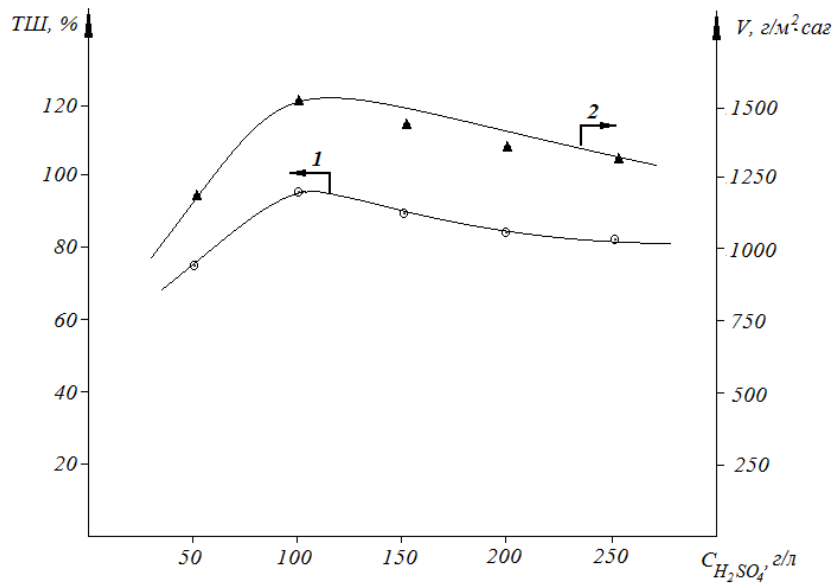
Су тазарту станцияларында коагулянт ретінде маңызы бар темір сульфатын синтездеуді жетілдіру – күкірт қышқылы ерітіндісінде темір электродтарын өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау процесін жете зерттеуді қажет етеді. Электролиз кезінде күкірт қышқылы ерітіндіде темір (II) иондарының түзілуіне ток тығыздығының әсері 500-2500 А/м² аралығында зерттелінді.

Темір электродтарын үш фазалы айнымалы ток пен поляризациялаған кезінде, темір иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы ток тығыздығының өсуіне байланысты күрт біршама төмендеп, 1500 А/м² кейін өзгеріссіз бір қалыпты деңгейдегі көрсеткішті көрсетті (1-сурет, 1-қисық). Мұны тотықтық қабаттан арылған темір электродтарының қышқыл ерітіндіде бір қалыпты еруімен түсіндіруге болады. Себебі бұл кезде айнымалы токтың жартылай периодында электрод әлеуеті оң бағытқа қарай ығысады, осының нәтижесінде Тафель теңдеуіне сәйкес металдың еру жылдамдығы да біршама арта түседі (1-сурет, 2-қисық).

Электродтарды үш фазалы токпен поляризациялау кезінде, күкірт қышқылы концентрациясы өзгеруінің электродтардың еруінің ток бойынша шығымына және темірдің еру жылдамдығына әсері зерттелінді. Күкірт қышқылының концентрациясы 100 г/л дейін жоғарылағанда ток бойынша шығымның шамасы өсіп жоғары мәндерге (97,0%) тең болады. Осы кезде тізбектегі токты тоқтатқан жағдайда да темір электродтарының өздігінен қорқынды химиялық қарқынды еруі жалғаса береді. Осыған орай темірдің, концентрациясы жоғары күкірт қышқылы ерітіндісінде электрохимиялық еруімен қатар, химиялық еруі де орын алатындықтан, Fe (II) иондары түзілуінің ток бойынша түзілу шығымы мен металдың еру жылдамдығының оңтайлы жағдайы 100г/л екенін байқадық (2-сурет).



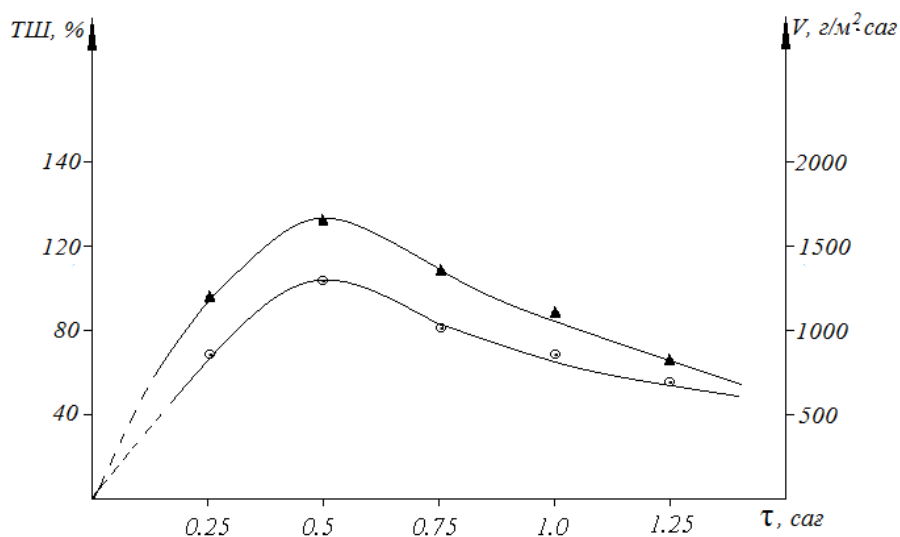
1-сурет – Темір (II) иондары түзілуінің ток бойынша шығымына (1) және металдың еру жылдамдығына (2) электродтардағы ток тығыздығының әсері ($H_2SO_4 = 100$ г/л; $\tau = 0,5$ сағ;)



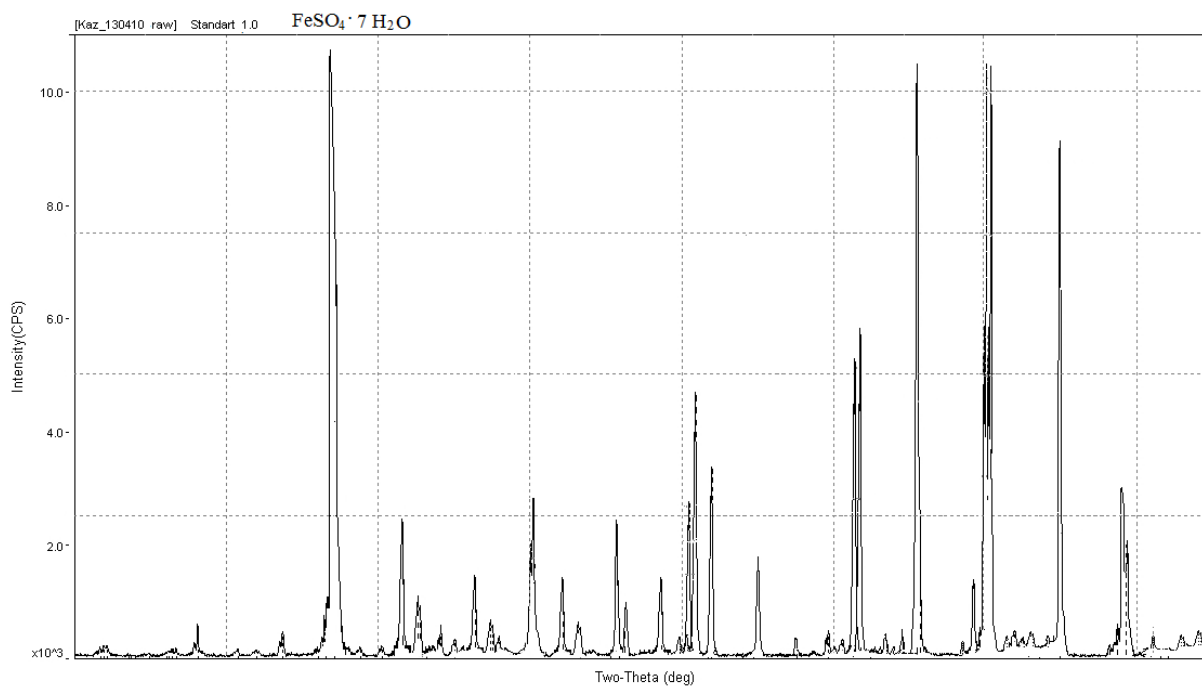
2-сурет – Темір электродтары еруінің ток бойынша шығымына (1) және металдың еру жылдамдығына (2) күкірт қышқылы концентрациясының әсері ($i = 1000$ A/m², $\tau = 0,5$ сағ)

Темір электродтарын күкірт қышқылы ерітіндісінде үш фазалы айнымалы токпен поляризациялағанда электролит температурасының өзгерісі электродтық процестерге айтарлықтай әсерін тигізбейді.

Үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау кезінде, темір (II) ионы түзілуінің ток бойынша шығымы мен электродтардың еру жылдамдығы электролиз уақытының артуымен алғашқыда жоғарылап, 0,5 сағаттан кейін төмендей бастайды. Бұл құбылысты концентрациялық поляризацияның туындауымен түсіндіруге болады.



3-сурет – Темірдің еруінің ток бойынша шығымына (1) және металдың еру жылдамдығына (2) электролиз уақытының әсері ($i = 1000 \text{ A/m}^2$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 100 \text{ г/л}$)



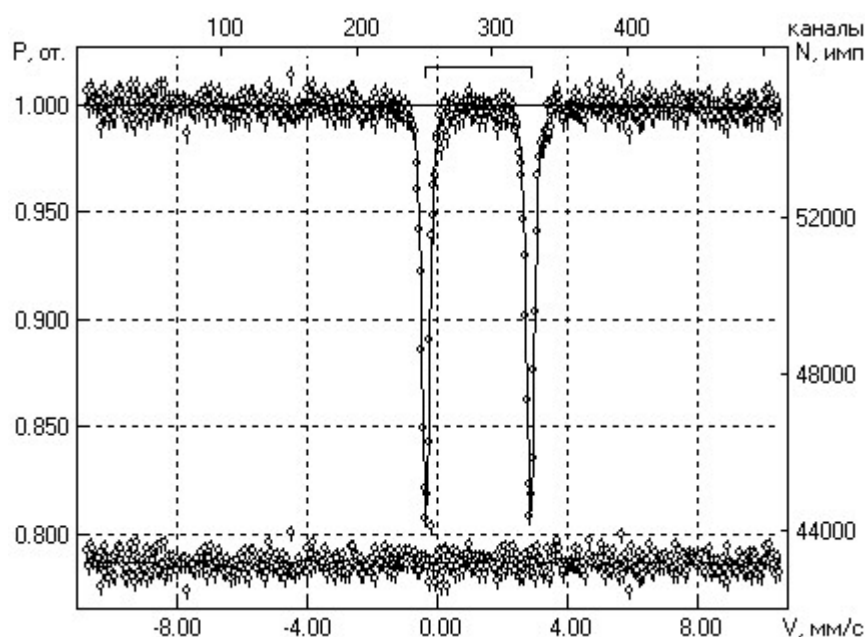
4-сурет – Электролиз нәтижесінде алынған қосылыстың рентген-фазалық талдау (РФТ) нәтижесі – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Ерітіндіні буландырып, темір сульфаты тұзының кристалдары алынды. Рентген-фазалық талдау нәтижелері $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ қосылысы, яғни темір сульфатының гептагидратының түзілетіндігін көрсетті (4-сурет), тривиальды аталуы темір купаросы.

Барлық рефлекстер темірдің (II) сульфатының фазаларына сәйкес: $6,9\text{A}^\circ$; $5,48\text{A}^\circ$; $5,4\text{A}^\circ$; $4,5\text{A}^\circ$; $4,0\text{A}^\circ$; $3,61\text{A}^\circ$; $3,40\text{A}^\circ$; $3,28\text{A}^\circ$; $3,23\text{A}^\circ$ және т.б $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ қосылысына тән (ASTM 19-632). $4,92\text{A}^\circ$; $4,88\text{A}^\circ$ рефлекстері $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ қосылысының фазасына тән (ASTM 22-633).

2-кесте – Алынған қосылысты мессбауэрлік спектроскопия әдісімен анықтау нәтижесі

Үлгі 1	Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	S* отн., %	
	1.26	3.22		100	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



5-сурет – Электролиз нәтижесінде алынған қосылыстың мессбауэрлік спектроскопия талдауы ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Қорытындылай келе, жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері бойынша өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған темірдің электрохимиялық еру заңдылықтары туралы жаңа мәліметтерге қол жеткізілді.

Темір электродтарын күкірт қышқылы ерітіндісінде үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау арқылы оның маңызы бар бейорганикалық тұзы темір (II) сульфатын ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) синтездеуге болатын тиімді әдіс жасалды. Алынған металл тұздарының тазалығы жоғары және құрамы оның химиялық формуласына сәйкес келетіндіктен, химиялық реактив ретінде пайдалануға болады.

ӘДЕБИЕТ

1 *Проскуряев В.А., Шмидт Л.И.* Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977.

2 *Баешов А.* Экология және таза су проблемалары. Алматы: Дәнекер, 2003

3 *Баешов А.Б., Баешова А.Қ., Сарбаева Г.Т. и др.* Инновационный патент РК № 20681 от 26.06.2007. Способ получения хлорида железа (II). Опубл. в бюлл № 1, 2009

4 Richards T.W., Behr G.E., Z. Physik. Chem., 58,301 (1907)

5 Randall M., Frandsen M., J. Am. Chem. Soc. 54,40,47 (1932)

6 Darken L.S., Gurry R.W., Am. Chem. Soc. 68,798 90 (1946)

7 *Дунаев Ю.Д.* Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата, Наука, 1979. С.315

8 *Баешов А.Б.* Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами. Известия НАН РК, 2011, №2, С. 3 –23.

REFERENCES

1 Proskuryaev V.A. Schmidt L.I. L. : Chemistry, **1977**(in Russ).

2 Bayeshov A. Almaty: Daneker, **2003** (in Kaz).

3 Bayeshov A.B. Bayeshova A. Q. Sarbayeva G. T. etc. Innovative patent RK No. 20681 of 26.06.2007. 1, **2009** (in Russ).

4 Richards T.W. Behr G.E. Z. Physik. Chem. 58,301, **1907** (in Engl).

5 Randall M. Frandsen M. J. Am. Chem. Soc. 54,40,47, **1932** (in Engl).

6 Darken L.S. Gurry R.W. Am. Chem. Soc. 68,798 90, **1946** (in Engl).

7 Dunaev of YU.D, Alma-Ata, Science, 315, **1979** (in Russ).

8 Bayeshov A.B. Izvestya NAN RK, 2, 3 –23, **2011** (in Russ).

Резюме

Баешов А.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т., Журинов М.Ж.

(Институт Органического катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского, Казахстан г. Алматы)

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ТРЕХФАЗНЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Исследованы закономерности растворения железных электродов в растворе серной кислоты при поляризации промышленным трехфазным током. Установлено, что железные электроды растворяются с образованием сульфата железа (II) с высокими выходами по току. Исследовано влияние различных факторов на растворения железных электродов.

Ключевые слова: Трехфазный ток, нестационарный ток, железо, сульфат железа, поляризация.

Summary

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

(JSC “D.V.Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry” Almaty, Republic of Kazakhstan)

THE PRODUCTION FeSO_4 BY POLARISATION OF THE TREE-PHAS INDUSTRIAL CURRENT

In this scientific article was studied the regularities of iron electrode dissolution in sulfuric acid by the tree-phees. It was shown the electrochemical dissolution of iron electrodes in sulfuric acid with formation of sulfate of iron (II). It was investigated the influence of different factors of iron electrodes dissolution.

Keywords: Three-phase current, not stationary current, iron, sulfate iron, polarization.

Поступила 11.11.2013 г.