

Г.Н. ЖЫЛЫСБАЕВА¹, Р.Н. НҮРДІЛЛАЕВА¹, Ә.Б. БАЕШОВ²

ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН ТЕМІР (II) ФОСФАТЫН АЛУ

Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазак-түрік университеті, Түркістан
Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы

Электрохимиялық әдіспен темір (II) фосфатын алу әдісі ұсынылды. Айнымалы токпен поляризацияланған темір электродының фосфор қышқылы ерітіндісінде еру заңдылықтары мен ерекшеліктері анықталды. Электрохимиялық параметрлерді өзгерте отырып әртүрлі жүйедегі электрохимиялық қасиеттері зерттелді.

Қазіргі кезде электрохимиялық әдістерді қолдану арқылы қалдықсыз технологияны жетілдіру шаралары бірқатар экологиялық мәселені шешудің тиімді әдісі болып отыр. Соңғы жылдардағы айнымалы ток қатысында жүретін электродтық үрдістерді зерттеу нәтижелері, бағытталған электрохимиялық реакциялардың журу жылдамдығын арттыру арқылы қажетті өнімдерді алу мүмкіндігіне көз жеткізді [1-3].

Стационарлы емес ток режиміндегі электролиз ерекшелігі, заттың электрод бетіне тасымалдану үрдісінің заңдылықтарын және электродтық үрдістің кинетикасын анықтауға мүмкіндік береді. Профессор А.К. Баеваның [1] еңбегінде өндірістік жиіліктері айнымалы токпен поляризацияланған қалайы электродының азот қышқылы ерітіндісінде еру заңдылықтары мен ерекшеліктері алғаш рет қарастырылып, қалайы электродының жоғары ток шығымымен қалайы нитратын түзе еритіндігі анықталған [2]. Енбекте металдарды өндірістік айнымалы токпен поляризациялаған кездегі электрохимиялық үрдістердің ерекшеліктері зерттелініп, ультрадисперсті металл ұнтақтарын алуға болатындығын көрсеткен.

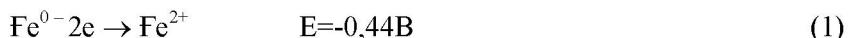
Пассивациялануға бейім темірдің еруі, айнымалы токпен поляризациялау кезінде жеделдейтіні келесі зерттеу жұмыстарында көрсетілген [3, 4]. Алайда айнымалы ток қатысында темірдің электрохимиялық қасиеттері айтартылғай толық зерттелмеген.

Осыған орай, ұсынылып отырған жұмыста айнымалы токпен поляризацияланған темір электродтарының фосфор қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық еру ерекшелігі зерттелді.

Зерттеу нәтижелері және оларды талдау

Айнымалы токпен поляризацияланған темір электродының еру механизмін зерттеу мақсатында, электродтық үрдіске әртүрлі параметрлер: электродтардағы ток тығыздығы, ерітінді концентрациясы, электролит температурасы, электролиз ұзактығы және айнымалы ток жиілігінің әсерлері қарастырылды. Темір электродтарының электрохимиялық қасиетін зерттеу, жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы, электрод кеңістіктері бөлінбекен көлемі 100 мл шыны электролизerde жүргізілді. Электродтар қызметін екі темір пластинкасы атқарды. Электролит ретінде фосфор қышқылының ерітіндісі қолданылды. Әрбір темір электродтарының еруінің ток бойынша шығымы, айнымалы токтың анодты жартылай периодтары бойынша есептелінді. Ерітіндіге өтетін темірдің мөлшері титриметриялық және фотоколориметрлік әдістермен анықталды [5, 6]. Электролиз нәтижесінде негізінен темір (II) иондарының түзілетіні анықталды. Электролит ерітінділері темір (II) иондарына толық қанаққан кезде электролизер түбіне темір (II) фосфаты шөгестін байқалды.

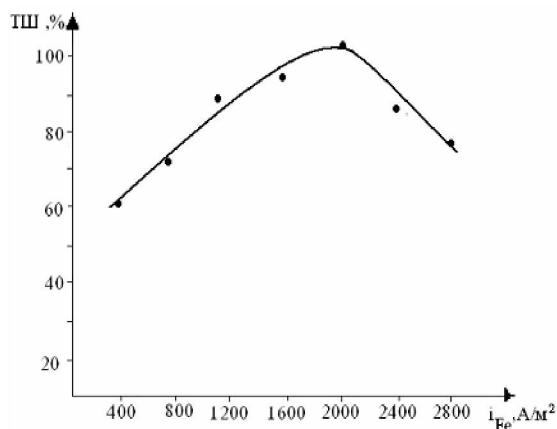
Темір электродтарын фосфор қышқылы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялаған кезде, ол айнымалы токтың анодтық жартылай периодында тотығып, келесі тендеуге сәйкес еруі жүреді:



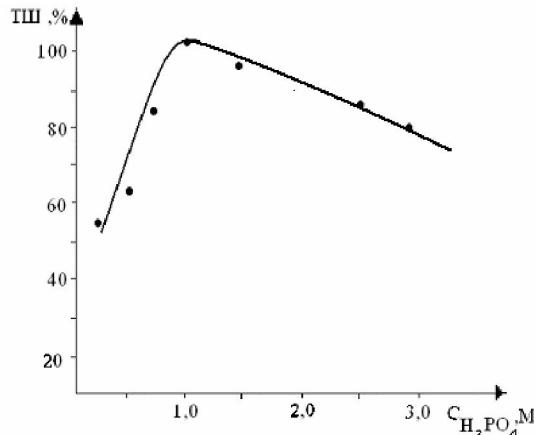
Ал катодтық жартылай периодында потенциалы теріс металл болғандықтан және аса кернеулікпен тотықсызданатындықтан, темір иондары қайта тотықсыздана алмайды. Сол себептен темір электродының бағытталған еруі іске асады.

Тәжірибе нәтижесінде темір еруінің ток бойынша шығымына темір электродтарындағы ток тығыздығының әсері қарастырылды. Айнымалы ток тығыздығын $400\text{-}2000 \text{ A/m}^2$ аралығында жоғарылатқанда темір электродының еруінің ток бойынша шығымы 60%-дан 102%-ға жоғарылағаны байкалды. Ток тығыздығының мәнін 2400 A/m^2 -дан жоғарылатқанда темір еруінің ток бойынша шығымы төмендейтін байкалды. Оның себебі жоғары токтың тығыздықтарында электрод бетін темір фосфаты қаптап қалады да, ол металдың әрі қарай еруін тежейді (1-сурет).

Металдардың анодты еруі, металл бетіндегі тотықтардың немесе қызын еритін тұздардың түзілуімен курделене түседі. Темірдің электрохимиялық еруіне электролит концентрациясының әсері 2-суретте бейнеленген. Тәжірибе барысында қышқыл ортада темір электродтарындағы токтың тығыздығытарын 2000 A/m^2 етіп ұстай отырып, фосфор қышқылының концентрациялары $0,25\text{M}$ – 3M аралығында зерттелді. Темір еруінің ток бойынша шығымы электролит концентрациясы $0,25\text{--}1,0\text{M}$ аралығында жоғарыладап, ал электролит концентрациясы $1,0\text{--}3,0\text{M}$ аралығында қайта төмендейтіндігі анықталды. Мұны электролит концентрациясы жоғарылаған сайын, оның тұтқырлығы артып иондар қозғалысының баюлауымен және металдың пассивациялануымен түсіндіруге болады. Сондай-ақ қаныққан ерітінділерде темірдің электрохимиялық еруінің тежелуін, электрод бетінде беріктігі жоғары фосфат қабатының түзілуімен түсіндіруге болады.



1-сурет. Фосфор қышқылы ерітіндісінде темір электродтарының еруіне токтың тығыздығының әсері:
($C_{H_3PO_4} = 1\text{M}$; $\tau = 0,5\text{ сар}$; $t = 20^\circ\text{C}$; $v = 50\text{ Гц}$)



2-сурет. Темір электродтарының еруіне фосфор қышқылы концентрациясының әсері:
($i_{Fe} = 2000 \text{ A/m}^2$; $\tau = 0,5 \text{ сар}$; $t = 20^\circ\text{C}$; $v = 50 \text{ Гц}$)

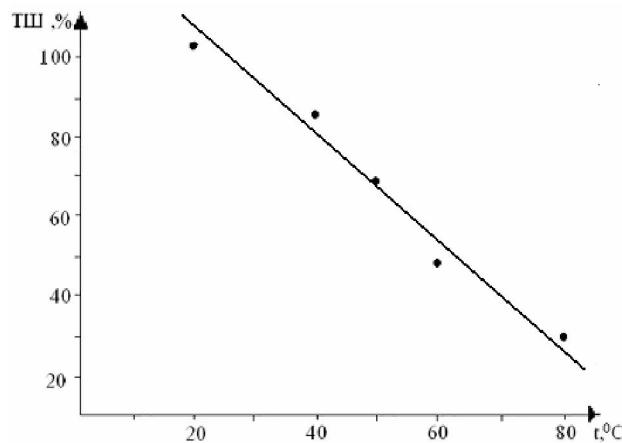
Эксперимент нәтижелері бойынша берілген электродтың темір (II) ионын түзе еруінің реакция реті есептелінді. Электролит концентрациясы бойынша анықталған реакция реті 0,96-ға тең мәнді көрсетті. Яғни темір электродтарының еру реакциясы бірінші ретті реакция.

Келесі зерттеуде салыстыру мақсатында темір электродтарының фосфор қышқылы ерітіндісінде ток қатысының химиялық еруі қарастырылды (1-кесте).

Фосфор қышқылы ерітіндісінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі ток бойынша шығымына температуралың әсері 3-суретте бейнеленген. Зерттеу тәжірибелері бойынша 2000 A/m^2 айнымалы токтың тығыздығында ерітінді температурасын 20°C -тан 80°C -қа жоғарылатқанда темір электродтары еруінің ток бойынша шығымы 102%-дан 37%-ға дейін төмендейді. Электролит температурасының артуымен темір электродтары еруінің ток бойынша шығымының төмендеуін, электрод бетін қаптап қалатын темір фосфаттарының түзілуімен байланысты деп жорамалдаймыз.

1-кесте. Темір электродтарының токсыз және айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі еруі ($\tau = 0,5 \text{ сар}$, $i_{Fe} = 2000 \text{ A/m}^2$)

H_3PO_4 концентрациясы, моль/л	Поляризациясыз электрод салмағының кемуі, $\Delta m, \text{мг}$	Поляризация кезіндегі электрод салмағының кемуі, $\Delta m, \text{мг}$
0,25	-	23,67
0,5	1,1	33,51
1	3,3	44,68
2	3,9	37,41
3	5,0	31,26



3-сурет. Темірдің ток бойынша шығымының ерітінді температурасына тәуелділігі
($i_{Fe}=2000A/m^2$; $\tau=0,5\text{саг}$; $C_{H_3PO_4}=1M$; $v=50\text{Гц}$)

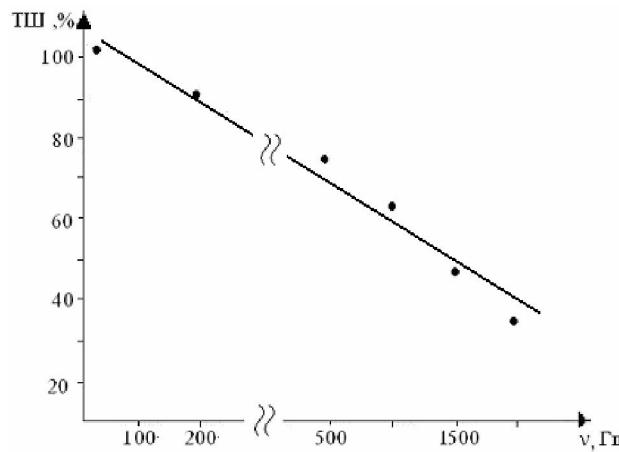
Электролиз ұзактығының темірдің еруінә әсері қарастырылған тәжірибе нәтижелері 2-кестеде көрсетілген. Электролиз ұзактығы артқан сайын темір электроды еруінің ток бойынша шығымының біртіндеп төмендеуі байқалды. Уақыт өткен сайын электрод бетінде түзілетін темір фосфаттары қабатының біртіндеп қалындауымен металл беті пассивтеліп, ток бойынша шығым төмендейді.

4-суретте электродтарды айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі ток жиілігінің әсері көрсетілген.

2-кесте. Темір электроды еруінің ток бойынша шығымына электролиз ұзактығының тәуелділігі
($i_{Fe}=2000A/m^2$; $t=25^0\text{C}$; $C_{H_3PO_4}=1M$; $v=50\text{Гц}$)

$\tau, \text{саг.}$	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5
TPI, %	110,08	103,54	97,52	83,46	72,28	68,75

Ток жиілігін 2000Гц-ке дейін арттырығанымызда ток бойынша шығым төмендейді. Жоғары ток жиілігіндегі анодты жартылай периодта темір (II) ион түріне өтіп, ерітінді көлемі диффузияланып үлгермейді. Ал катодты жартылай периодта – диффузиялық қабаттағы металл иондары кері тотық-сыздану реакциясына қатысады [7].



4-сурет. Фосфор қышқылы ерітіндісінде темір электродының еруінә айнымалы ток жиілігінің әсері: ($i_{Fe}=2000A/m^2$; $C_{H_3PO_4}=1M$; $t=25^0\text{C}$; $\tau=0,5\text{ саг}$).

Сонымен алғаш рет өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризацияланған темір электродының фосфор қышқылы ерітіндісінде еру зандалықтары мен ерекшеліктері анықталды.

Электролиздің тиімді жағдайларында темір электродының жоғары ток шығымымен темір (II) фосфатын түзе еритіндігі көрсетілді.

Электрохимиялық жолмен алынған темір фосфатына физика-химиялық талдаулар жасалынып, оның темір (II) фосфаты екені анықталды.

Темір (II) фосфатына тотықкан электролиз өніміне рентгендік зерттеулер жүргізіліп, рентгенограмма нәтижесі ASTM картотекасының мәндеріне сәйкес келетінін анықтады.

Тәжірибе нәтижелерін темірдің көптеген металл түріндегі қалдықтарын ерітіп, сулы ерітінділерден пайдалы қосылыстар алу үшін қолдануға болады. Сонымен қатар айнымалы ток әсерімен жүретін реакцияларды зерттеу темір электрохимиясының теориясына да үлкен үлес қосады.

ӨДЕБИЕТ

1. Баешова А.К., Баешов А.Б., Жылышбаева Г.Н. Стационарлы емес токпен поляризацияланған қалайы электродының азот қышқылы ерітіндісіндегі еру заңдылықтары. Промышленность Казахстана. Алматы, 2010. 70-71б.
2. Баешов А. Электрохимиялық жаңа әдістер және олардың өндіріс және халық шаруашылығы сұрақтарын шешудегі орны // Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының еңбектері «Инновациялық технологиялардың білім беру мен ғылымдағы қазіргі кездең мәселелері». Шымкент, 2009. 229-237б.
3. Егинбаева А.Ж., Баешов А.Б., Баешова А.К. Электрохимическое поведение железа при поляризации промышленным переменным током в растворе хлорида натрия //Молодые ученые – к 10 летию Независимости Казахстана: Труды международной конференции. Алматы, – КазНТУ. 2001. Ч. 1. – 792 с.
4. Баешов А., Галиева А., Андамасов А. Исследование электрорастворения железных электродов при поляризации переменным током // Комплексное использование минерального сырья.- 1993. № 5. С.96-111.
5. Способ совместного определения ионов металлов в объектах окружающей среды. Патент Российской Федерации №2173455. 10.09.2001г.
6. Васильев В.П. Практикум по аналитической химии. 2000. 328с.
7. Кузнецова О.Г. Физико-химическое обоснование и разработка процессов растворения металлизированных никель-кобальтсодержащих материалов в сернокислых электролитах под действием переменного электрического тока: Диссертация на соискание кандидата технических наук. 2007. 172с.

REFERENCES

1. Bayeshova A.K., Bayeshov A.B., Jhilisbayeva G.N. Promishlennost Kazakstana, **2010**, 70-71 (in Kazak).
2. Bayeshov A.B. International scientific-practical conference, **2009**, 229-237 (in Kazak).
3. Eginbayeva A.Jh., Bayeshov A.B., Bayeshova A.K. International conference **2001**, 792 (in Russ.).
4. Bayeshov A., Galieva A., Andamasov A. Kompleksnoye ispolsovanya mineralnogo sirya, **1993**, 96-111 (in Russ.).
5. Sposob sovmestnogo opredeleniya ionov metallov v obektach okrujhayshei sredi, №2173455, **2001** (in Russ.).
6. Vasilev V.P. Praktikum po analiticheskoy chimii, **2000**, 328 (in Russ.).
7. Kuznezova O.G. Dissertazya na soyskanye kandidata tehnicheskikh nauk. **2007**, 172 (in Russ.).

Жылышбаева Г.Н., Нурдиллаева Р.Н., Баешов А.Б.

ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА (II) ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Предложен электрохимический метод получения фосфата железа (II). Были определены особенности и закономерности растворения электрода железа в растворе фосфорной кислоты при поляризации переменным током. При изменении электрохимических параметров были изучены электрохимические свойства в разных системах.

Zhilisbayeva G.N., Nurdillayeva R.N., Bayeshov A.B

GETTING THE IRON PHOSPHATE (II) BY AN ELECTROCHEMICAL METHOD

It was proposed an electrochemical method of producing iron phosphate (II). There were defined features and patterns of electrode dissolution of iron in the solution of phosphoric acid by polarization of an alternating current. Variation of electrochemical parameters were studied electrochemical properties in different systems.