

## ***Ұсынылған әдебиеттер тізімі***

### ***Негізгі әдебиет:***

1. Прикладная электрохимия. Учебник для ВУЗов. Под редакцией д.т.н., проф. А.П.Томилова, М., Химия, 1984 г.
2. Теоретическая электрохимия. А.Л.Ратинян, К.И.Тихонова, И.А.Шошина, под ред. А.Л.Ратиняна, Л., Химия, 1981 г.
3. Практикум по прикладной электрохимии. Учебн. Пособие для ВУЗов, под редакцией В.Н.Варыпаева, В.Н.Кудрявцева. Л., Химия 1990 г.
4. А.Т.Ваграмян, З.А.Соловьева. Методы исследования электроосаждения металлов. Изд. АН СССР, М., 1960 г.
5. Технология электрохимических покрытий. Я.В.Вайнер, И.А.Дасоян. Учебник для химических техникумов. Л. Изд. Машиностроение, 1972 г.
6. Н.Д.Шалкаускас, А.Ю.Вишкялюс. Химическая металлизация пластмасс. М. Химия, 1977 г.
7. Багоцкий В.С. Основы электрохимии.-М.:Химия, 1988.-400 с.
8. Егоров В.В., Иванов В.С. Электрохимические источники тока.-М.: Знание, 1979.-64С.
9. Делимарский Ю.К., Марков В.Ф. Электрохимия расплавленных солей. М. «Металлургиздат», 1960.
10. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М. «Металлургиздат», 1978.
11. Л.К. Кудреева, А.П. Курбатов. Гальваникалық қаптамалар алу технологиясы бойынша практикалық жұмыстарды орындауға оқу - әдістемелік құралы, 2009 ж. 30б.
12. Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле – Рено Электрохимия, Москва: Техносфера, 2008. – 360с.

### ***Қосымша әдебиет:***

1. Я.В. Вайнер, И.А. Дасоян. Технология электрохимических покрытий. Л. Изд. Машиностроение, 1972 г.
2. Лайнер В.И. «Защитные покрытие металлов» М. «Металлургия» 1974
3. Кудрявцев Н.Т. «Электролитическое покрытия металлами».М.«химия». 1979.
4. Япольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник по гальванотехника, Л, машиностроение 1981

## 1. Электро химиялық технологияның негізі.

### ЭӨТ курсының мазмұнына және бөліміне жалпы түсініктеме.

**Технологиялық процестерге электрохимиялық ауысу принциптерін қолдану.**

Электрохимия пәні химияның бір саласы. Электрохимия - химиялық энергия мен электр энергиясының бір – біріне айналуын зерттейтін ғылым саласы.

Электрохимиялық өндірістер дүние жүзі бойынша дамып келе жатқан саланың бірі. Электрохимиялық өндірісте - электр энергиясы химиялық энергияға және керісінше ауысады да осы электр химиялық өндіріс саласының дамуына себепкер болады.

Электрохимиялық әдістер мен тәсілдер халық шаруашылығы өндірісінің көптеген салаларында қолданылады. Электрохимияның бірнеше бағыттары бар. Оларға тоқталар болсақ:

1. Металл бөлінбейтін электролиз:

а) Су электролизі ( $H_2, O_2$  алу, ауыр су алу);

ә) хлорид ерітінділерінің электролизі ( $Cl_2$ , сілтілер және амальгамалар алу);

б) бейорганикалық және органикалық заттардың электрсинтезі.

2. Металл бөлінетін электролиз немесе электрогидрометаллургия:

а) электр рафинациясы (ерітін анод қолданылатын электролиз) – Cu, Ni, Au, Ag, Pb т.б. таза металдарды алу;

ә) металды ерітіндіден электролиз әдісі бойынша алу;

б) электролиз әдісімен металл ұнтағын алу;

в) гальванотехника

3. Металдарды өңдеу – металдарды кесу, тесу және жылтырату(тегістеу), металл бетін оксидтермен қаптау; қатты омырылғаш заттарды тесу және кесу үшін қолданылады.

4. Электрохимиялық анализ әдістері (полярография, потенциометрия, кулонометрия, амперометрия және олардың жетілдірілген түрлері).

5. Балқыған тұздар электролизі: бұл су ерітінділерінен бөліп алуға болмайтын потенциалдары өте теріс металдарды алу әдістері (Al, Ti, Zr, Mg, Ca, Be, Na т.б.).

6. Химиялық тоқ көздері.

ХТК – электр тоғы сыммен келмейтін жағдайларда қолданылады (көліктерде, электровозда, ұшақта, ракеталарда, қалта батареяларында т.б.). Олардың мынадай түрлері бар:

а) гальваникалық элементтер

ә) аккумуляторлар

7. Металдардың электрохимиялық коррозиясы және коррозиямен электрохимиялық әдістер қолдану арқылы күресу.

8. Электроосмос және электрофорез әдістері.

9. Цементация (бір металдың екінші металл иондарын ерітіндіден ығыстыруы, мысалы  $Cu^{2+} + Zn \rightarrow \downarrow Cu + Zn^{2+}$  )

Қазақстан республикасының 2030 жылғы стратегиясы бойынша және инновационды-индустриалды бағдарламасында көрсетілгендей бүкіл әлемдік бәсекеге қабілетті елдер қатарына кіру үшін Қазақстан республикасының

шикізаттарды өңдеу саласын дамыту алға қойылған. Соның ішінде аса қызығушылық танытып отырған және ерекше отырған тұрған - электрохимиялық өндірістер, сондай-ақ оның дамуы талап етілген. Электрохимиялық өндірістердің ішінде электро гидрометаллургияның орны ерекше. Қазақстандағы өндіріс орындарын атап өтуге болады:

1. Мыс пен мырыштың электроэкстракциясы (Балқаш мыс комбинаты, Жезқазған түсті металлургиясы, Өскемендегі мырыш комбинаты СЦК).
2. Мыстың электррафинирулеу. (Балқаш мыс комбинаты, Жезқазған түсті металлургиясы).
3. Магнийдің алынуы (Өскемендегі мырыш комбинаты СЦК, Титан-магний комбинат)
4. Сирек және асыл металдардың алынуы (Балқаш мыс комбинаты ГМК, Жезқазған түсті металлургиясы)

Қазақстандағы химиялық тоқ көзі өндірісі:

- Қорғасын аккумуляторлары(Талды-қорған СП Ерка, ТОО Қайнар).
- Никел-Кадмий аккумуляторлары (Талды-Қорған ТОО Ника).
- Мырыш- Маргенецты элементтер (Жезқазған ТО Elephant).

Гальваникалық өндірістер:

Мыстау, никелдеу, мырыштау, хромдау, алтындау, күмістеу, пластмас металлизациясы, гальванокөпія өнімі т.б. жалпы кез - келген заводтар гальваника цехы ұйымдастырылған. Металдық бұйымдардың коррозияға ұшырауы халық шаруашылығына орасан зор зиянды әсерін тигізеді. Коррозия нәтижесінде шамамен 10% металдық бұйымдар қолданудан шығады. Металдық конструкциялардың, машина бөлшектерінің және аспаптардың коррозияға ұшырауы күрделі құрылыстың істен шығуына және апаттардың болуына себепші болады.

Металдық бұйымдарды қорғаудың ең тиімді тәсілдерінің бірі - гальваникалық (электролиздік) тәсілмен металдық немесе металл еместік қаптамаларды алу.

Гальваникалық қаптамалар бөлшектердің ұзаққа төзімділігін арттыру, электрөткізгіштігін жақсарту, әсемдік түр беру мақсатында және т.б. қасиеттерге иелендіру үшін пайдаланады.

Электролиздік процестер мындаған жұмысшылар мен инженер-техникалық қызметкерлер жұмыс істейтін қорғаныш қаптамалар цехында жүзеге асырылады.

Қазақстанның барлық кәсіпорындарда маңызды функционалды қасиеттерді қамтамасыз ететін гальванотехника немесе қаптамалар көмегімен коррозиядан қорғау технологиясы қолданылады.

Қазіргі уақытта республикамызда жаңа электрохимиялық технология өндірістерін ұйымдастырып жатыр:

- Электролиздеп алюминий алу. (Повлодар).
- Электролиздеп сілті алу. (Повлодар).
- Қорғасынды электррафинирлеу. (Өскемен, Шымкент)

Электрохимиялық технология деп химиялық айналуларды жүзеге асыру үшін электр тоғы пайдаланатын технологиялық процестерді айтады.

Электрохимиялық процестер химиялық технологияларды кең тараған.

Электрохимиялық технологияның басқа химиялық технологияға қарағанда артықшылықтары:

1. Қондырғылардың қарапайымдылығы, процестің және технологияның аз сатылығы
2. Шикізат мен энергияны жоғары жоғары дәрежеде қолданылатындығы.
3. Бірден бір шикізаттан бірнеше өнімдерді алуға болатындығы.
4. Өндірген өнімнің тазалығы өте жоғары.
5. Химиялық әдістерді қолданып ала алмайтын өнімдерді және айналуларды жүргізу мүмкіндігі.

Электрохимиялық процестердің негізгі кемшіліктері: энергия сыйымдылығы жоғары болуы, кейбір өнімдердің өзінің бағасынан құнының жоғарлап кетуі. Мысалы: алюминий өндірісінің энергия сыйымдылығы  $2 \cdot 10^4$  кВт·сағ/т, ал күкірт қышқылы өндірісі үшін өнім 100 кВт·сағ/т жоғарламайды.

Химиялық және металлургиялық өндірісте мына электрохимиялық процестер қолданылады:

1. Бос галагендер өндірісі (F, Cl)
2. Сілтілер өндірісі (NaOH, KOH, LiOH)
3. Судың электролизі таза сутегі мен оттегін алу
4. Неорганикалық тотықтырғыштар өндірісі (перманганаттар, концентрлі сутегі пероксиді, персульфаттар, гипохлоридтер)
5. Түсті металдарды (мыс, мырыш, никель, күміс, және т.б.) электролиттік рафинирлеу
6. Активті металдарды бөліп алу (литий, натрий, калий, магний, хром т.б.)
7. Органикалық заттардың өндірісі (альдегид, кетон, спирттерді анодтық тотықтыру)
8. Түсті металдармен қорғаныш қаптаманы қондыру (гальваностегия)
9. Металдық көшірмелерді дайындау және көшірмелерді көбейту (гальванопластика)

Плазмохимия - төмен температурадағы плазмохимиялық реакцияларды және осы процестердің плазманың қасиетіне әсерін зерттейтін химиялық процестерді айтады.

Плазмохимия плазманың термодинамикасымен атомдар мен молекулалардың соқтығысу физикасымен және газды динамикамен т.б. айналысады. 20-ғасырдың 60-жылдары плазмохимияның негізі қаланды СССР-да, АҚШ-та, ФРГ-да негізгі жұмыстар, мысалы метанның пиролизі.

Плазмохимиялық технология: ацетилен, этилен, көмірсутекті шикізаттардың пиролизі.

Плазма – құрамында зарядталған бөлшектер бар және осының әсерінен электр тоғын өткізетін газдарды айтады.

Химиялық технологияда халық шаруашылығына қажетті өнімдерді алуға электрохимиялық технология ерекше орынға ие. Себебі сулы ерітінділерді, сілтілік металдардың хлоридтерін электролиздеу арқылы күйдіргіш сілтіні, сутекті, оттекті алуға болады; сілтілі ерітінділердің суларынан сутекті, оттекті және ауыр суды алуға болады.

Электролизбен тек қана қосылыстардың ыдырау өнімдерін ғана емес, неорганикалық және органикалық қосылыстардың электрсинтезін, яғни анодта электрототығу және катодта электрототықсыздану процестерін қолданып жасауға болады. Өндірісте электросинтез нәтижесінде хлордың оттекті қосылыстарын (гипохлоридтер, хлораттар, перхлораттар, хлорлау қышқылы); марганецтің оттекті қосылыстарын (активті марганец диоксиді, перманганаттар); пероксидті күкірт қышқылдарын және олардың тұздарын, пероксидтің өзін алуға болады. Сонымен қатар бураның карбонатты ерітінділерін – пероксидтерді және калийдің гексацианофератын(I) (сары қанды тұз) электрототықтыру арқылы калийдің гексацианофератын(II) (қызыл қанды тұз) алуға болады.

Электрототықсыздандыру процесін пайдаланып катодтан натрийдің гидросульфитін және гидроксилминді алуға болады.

Өндірісте электросинтез жолымен органикалық өнімдерді атап айтсақ тетраэтилен қорғасынды, пропилен тотығын, динитриладипин қышқылын алуға болады.

Сулы ерітінділердің электролизін қолданып келесі металдарды алуға болады: мыс, мырыш, никель, кобальт, қалайы, қорғасын, сурьма, марганец, хром, темір, кадмий, алтын, күміс. Электрлік әдіспен металдық ұнтақтарды да алуға болады.

Өте кең таралған электрохимиялық әдістердің бірі гальванотехника. Гальванотехника деп коррозиядан қорғау немесе әсемдеу түрлері немесе қаттылық және басқа сапалары үшін металдық бұйымның бетін басқа металмен қаптауды айтады.

Электролиз металдарды құймалармен, оксидтеумен қаптауға да қолданылады.

Кейбір металдар мен элементтерді (Al, Mg, Ca, Na, K және сирек элементтер) сулы ерітінділердің электролизімен алуға болмайды, оларды тек балқытылған қосылыстардың электролизімен алуға болады.

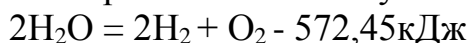
Электролиз процесі электрохимиялық талдау әдістерін жүзеге асыр үшін қолданылады. Электрохимиялық әдістер жартылай өткізгіш техникасында, радиоэлектроника мен кибернетика жүйелерінде қолданылады.

Электрохимиялық технологияны қолдану қоршаған ортаны қорғаудың өте маңызды қызметін атқаруға мүмкіндік береді. Мысалы, өндіріс қалдықтарын регенерациялау процесін қамтамасыз етеді, яғни өндіріс циклына қайта әкеліп, қалдықсыз процесті (технологияны) құрады.

## 2 - дәріс

### **Электролиз тәсілімен сутек алу өндірісі Суды электролиздеу процесінің теориялық негізі**

Электролиз тәсілімен сутек пен оттегін алу келесі реакцияға негізделген:



Су өте аз мөлшерде иондарға диссоциацияланады:

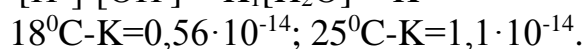
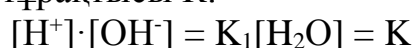


Электролит арқылы тұрақты ток өткізгенде токтың полюстеріне қарай иондар қозғалады. Теріс зарядталған аниондар  $\text{OH}^-$  оң полюске (анодқа), оң зарядталған иондар  $\text{H}^+$  - теріс полюске (катодқа) қарай қозғалады.

Электролит ваннасында иондардың қозғалу схемасы төменде көрсетілген.

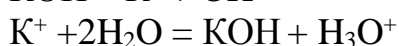
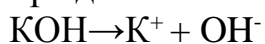
Судың электролизденуінің алғашқы кезінде иондардың зарядтануы нәтижесінде ток полюсінде атомарлы сутегі мен оттегі түзіледі. Катодта сутегі анодта оттегі бөлінеді.

Таза судың диссоциациялану дәрежесі өте аз. Таза судың диссоциациялану тұрақтысы  $K$ :

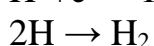
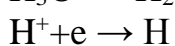


Судың диссоциациялану дәрежесі өте аз болғандықтан оның меншікті электр өткізгіштігі де төмен болады.  $18^\circ\text{C}$  температурадағы мәні  $0,04 \cdot 10^{-6} \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ . Сондықтан суды электролиздеу процесін диссоциациялану дәрежесі өте үлкен электролиттердің – күкірт қышқылы немесе сілтілердің қатысуымен жүргізеді. Өндірісте негізінен  $\text{KOH}$  қолданылады.

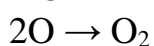
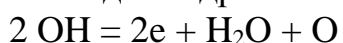
Қазіргі көзқарас бойынша электр тоғының әсерінен сілтілік ерітіндіде су молекуласы диссоциацияланып гидроксил  $\text{OH}^-$  -және оксоний  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$ ) түзеді.



Бұдан кейін оксоний ионы катодта дегидратацияланып сутегі ионын бөледі



Анодта гидроксил иондары разрядтанып оттегі бөлінеді:



Суды электролиздеу процесінде сілті тек қана иондарды тасығыш қызметін атқарады. Суды электролиздеу кезінде алынатын сутегі мен оттегінің мөлшері электролит арқылы өткізілетін токтың шамасымен анықталады.

Фарадей заңы бойынша 1г-экв затты ыдырату үшін 96500 к(а.сек) электр тоғын жұмсау керек. Онда 1моль суды ыдырату үшін 193000 а.сек электр тоғы немесе  $193000/60 \cdot 60 = 53,6$  а.сағ жұмсалуы керек.

### **Сутегі мен оттегінің қасиеттері және шикізатқа қойылатын талаптар**

Сутек су молекуласының құрамына енетін үш изотоптың қоспасынан тұрады: протия  $\text{H}$  атомдық массасы 1, дейтерия  $\text{D}$  атомдық массасы 2, трития

T атомдық массасы 3. Сутегі құрамында дейтрияның мөлшері шамамен 0,014-0,015%, трития- $10^{-15}$ - $10^{-16}$  %, қалғаны протия. Оттегі де су молекуласының құрамына енетін изотоптардың қоспасынан тұрады.

Сутегі мен оттегі суда және сулы ерітіндіде аз мөлшерде ериді. Сутегі жоғары температурада металға диффундирленіп, адсорбциялық комплекстер немесе қатты ерітінділер түзеді. Сондықтан металдың беткі қабаты нәзік болып, электр кедергісі жоғарлайды.

Кесте 1. Сутегі мен оттегінің физикалық қасиеттері

Газ	Молекулярная масса	Относительная плотность по воздуху	Теплопроводность при 0°С и $1,01 \cdot 10^5$ Па, Вт/(м·К)	Удельная теплоемкость при 0°С и $1,01 \cdot 10^5$ Па, Дж/(кг·К)	Число объемов газов, растворяющихся в 1 объеме воды при 10°С и $1,01 \cdot 10^6$ Па
Кислород	31,999	1,1053	0,0233	$0,913 \cdot 10^3$	0,038
Водород	2,016	0,0695	0,162	$14,27 \cdot 10^3$	0,019

Сутегі мен оттегі қоспасы немесе ауамен қоспасы кең потенциал аралығында жарылғыш келеді.

Кесте 2 Сутегінің жарылу шегі

Смеси водорода	Пределы взрываемости, % водорода		Температура самовоспламенения, °С	Максимальная скорость распространения пламени, м/с
	нижний	верхний		
С кислородом	4,5	95	450	890
С воздухом	4,1	74,2	510	267

Газ қоспасының өздігінен тұтануы тек қыздырғанда емес жарық сәулесінің әсерінен, электр ұшқындарынан, радиоактивті сәулелерден де болады.

Судың электролизі нәтижесінде алынған сутегі мен оттегінің тазалығы жоғары. Олардың құрамы ГОСТ стандартпен тіркелген. Сутегі үшін ГОСТ 3022-70. Марка А келесі құрамды сутектен тұрады(%): 99,8 кем болмайды, оттегі 0,2; газдың ылғалдылығы  $25 \text{ г/м}^3$ . Оттегі үшін ГОСТ 5580-58, келесі құрамды оттектен тұрады(%): жоғарғы сорт 99,5 бірінші сорт 99,2, екінші сорт 98,5, барлық сорттарға ылғалдылық  $0,07 \text{ г/м}^3$  құрайды.

Судың электролиз процесіне негізгі шикізат судың өзі болып табылады. Таза су жоғары электр кедергісіне ие:  $10^6 \text{ ом} \cdot \text{м}$ . Электролиз төмен кернеуде жүру үшін электролит құрамында күшті диссоциацияланатын қосылыстар болу қажет. Олардың иондық құрамы катодта сутегі, ал анодта оттегі бөлінетіндей болу керек. Бұл қосылыстар сулы ерітінділерде электролизер мен қондырғылар дайындайтын болаттар мен басқа металдарды коррозияға ұшыратпайтындай болу керек. Осы талаптарға жауап беретін өзі арзан күйдіргіш сілтіні алуға болады. Олардан электролит дайындайды.

Күйдіргіш сілтілердің электр кедергісі температурамен концентрацияға байланысты. Температураның өсуімен электр кедергісі төмендейді. Сілті ерітіндісін минимальды электр кедергісін қамтамасыз ететіндей етіп дайындайды. Натрий гидроксиді негізіндегі электролитте шамамен 22,5%

NaOH болады, 80°C температурадағы электр кедергісі  $9,3 \cdot 10^{-3}$  ом·м. Калий гидроксиді негізіндегі электролитте шамамен 32,5-35% КОН болады, 80°C температурадағы электр кедергісі  $7,3 \cdot 10^{-3}$  ом·м.

Сілті мен судан дайындалған электролитте электродтық реакцияға қатысатын басқа қоспалар болмау керек. Кәдімгі қоспалардан әсіресе темір мен хлоридтер болмау қажет. Сондықтан электролитті дайындағанда қоспалардан тазалайды, олардың электр өткізгіштігі  $10^{-3}$  См/м жоғары болмау керек, құрғақ қалдықтың құрамы 10мг/л аспау қажет. Бұл деңгейге жеткізу үшін суды ионалмасу смоласымен тазалайды. Сонымен қатар булы конденсатты қолдануға болады, орташа электрөткізгіштігі  $10^{-3}$  См/м құрайды.

Электролитті дайындауға минимальды мөлшердегі қоспалардан тұратын күйдіргіш сілті қолданылады. Бұл талаптарды сұйық катодты электролизерден дайындалған сілтілер қанағаттандырады.

#### Сұрақтар

1. Сутегі мен оттегінің физикалық қасиеттері
2. Су молекуласының құрамына енетін сутегі мен оттегінің изотоптары
3. Судың электролиз процесіне қолданатын негізгі шикізаты не және оған қойылатын талапта қандай
4. Электролизге қолданатын электролиттер тазалығы



### 3 - дәріс

#### Хлордың, күйдіргіш сілтінің электролиттік өндірісі

##### 1. Хлор өнімдерінің өндірісі және оларды қолдану

Қазіргі уақытта хлор мен натрий және калий гидроксидін хлоридтердің сулы ерітінділерінің электролизі арқылы алуға болады. Өндіріс СССР кезінде өте жылдам дамыды, бұл әдіспен шамамен 97% хлорды алуға болады. Электролиз төмендегі схемамен жүреді:

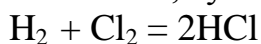


Мұнда Me- сілтілік металл.

Бұрынғы уақытта Вельдона және Дикона тәсілі бойынша хлор өндірісінің химиялық жолы белгілі болатын. Бұл процестерде хлорды хлор сутекті тотықтыру арқылы алған, өндірісте қосымша өнім ретінде (ас тұзы мен күкірт қышқылы әсерінен) натрий сульфатының түзілуі байқалады.

Натрий гидроксидінде аз мөлшерде химиялық тәсілмен (каустификация) кальцинирленген содамен кальций гидроксидінен өндіруге болады.

Хлорды қайта өңдеудегі өте маңызды өнім тұз қышқылы болып табылады. Оны алып, сутегін хлорда жандырады:



Хлор сутек сумен абсорбцияланады. Осы тәсілмен алынған тұз қышқылын синтетикалық деп атайды.

Хлорорганикалық өнімдер алуда хлор өте кең қолданылады. Хлор құрамды заттар тауарлық өнімдер болып табылады. Кей жағдайда олар синтездеу үшін жартылай өнімдер ретінде қолданады. Хлор сутек пен тұз қышқылы хлорорганикалық синтездің шикізаты. Бұл процестер гидрохлорлау мысалы, ацетиленнен венил хлоридін алу, бензолдан хлорбензолды алу т.б.

Хлорқұрамды өнімдердің халық шаруашылығына маңыздыларына полимерлі материалдарды, пестицидтерді, еріткіштерді жатқызуға болады. Мысаы, поливенилхлорид  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ - венил хлоридінің полимеризациясы нәтижесінде (пластикалық масса) алады, хлорпренді полимеризациялау арқылы каучукты  $(-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$ - алады. Перхлорвенил смоласы-полимер; еріткіштер молекуласында бір немесе екі көміртегі бар хлорлы көміртектер; пестицидтер - өсімдіктерге зиян келтіретіндерге күресуде қолданылады.

Хлор құрамды жартылай өнімдерге глицирин, кремний органикалық қосылыстар, беттік активті заттар және т.б.

Халық шаруашылығында көп мөлшерде неорганикалық хлор өнімдері қолданылады.

Хлормен каустикалық соды химия өндірісінің маңызды өнімі. Оны көптеген салада қолданылады.

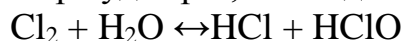
##### 2. Хлор мен натрий гидроксидінің физикалық және химиялық қасиеттері

Хлор - VII-топтағы периодтық жүйенің элементі. Атмосфералық қысымда хлор – сирек иісті, сары-жасыл түсті газ. Улы және тұншықтырғыш қасиет

көрсетеді. Ауада 0,1-0,2мг/л хлор болса, жарты сағатта өлімге әкеледі. Санитарлық нормамен ауада хлордың мөлшері 0,001мг/л аспау керек.

Хлор сутегімен жарылғыш қоспа түзеді. Хлор мен сутегінің қоспасы жарықтың әсерінен, электр ұшқындарынан, қыздырғанда кейбір заттардың қатысында мысалы, темір оксиді жарылғыш келеді.

Хлор суда еріп, төмендегі реакция бойынша әрекеттеседі:



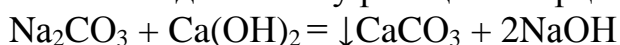
Бұл процесс хлордың гидролизі деп аталады. Ол қайтымды реакция. Сондықтан суда еріген хлор болса, онда хлормен қатар олардың гидролиз өнімдері болады. Сонымен қатар еріген хлор сумен гидраттар түзеді. 9,6°С дейін салқындатқанда қаныққан хлор ерітіндісі кристалл түрінде алты сулы хлор  $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  түзеді. Хлордың судағы ерігіштігі температура жоғарлағанда төмендейді. Сілтілік және сілтілік жер металдардың хлоридтерінің судағы ерітіндісінде хлордың ерігіштігі концентрация мен температураның өсуімен төмендейді.

Аммиакпен олардың тұздарымен және хлораминмен хлорлау қышқылы үшхлорлы азотты түзеді  $\text{NCl}_3$ . Бұл қосылыс ұшқыш, суда ериді, эфирмен жақындасқанда жарылыс тудырады.

Натрий гидроксиді – түссіз, өте гигроскоптық, күйдіргіш қатты зат. Суда (спиртте де) жақсы ериді, ерітінділерінде толық диссоциацияланады, сондықтан бұл күшті сілтінің бірі. Денеге тисе химиялық күюге (ожоги) әкеледі, егер жие әсер етіп отырса, язва мен экземаға әкеліп соғады. NaOH көздің шырышты аймақтарына өте қауіпті. Қатты NaOH мен жұмыс жасағанда теріні, көзді, тыныс алу жолдарын қорғай отырып, мұқият жасауды қажет етеді.

NaOH (күйдіргіш натр, каустикалық сода, каустик) өнеркәсіптің түрлі салалары өте көп мөлшерде тұтынады. Бүкіл жер жүзінде жыл сайын бірнеше миллион тонна өндіріледі, әрі оның көпшілігі ас тұзы ерітіндісін электролиздеу арқылы алынады.

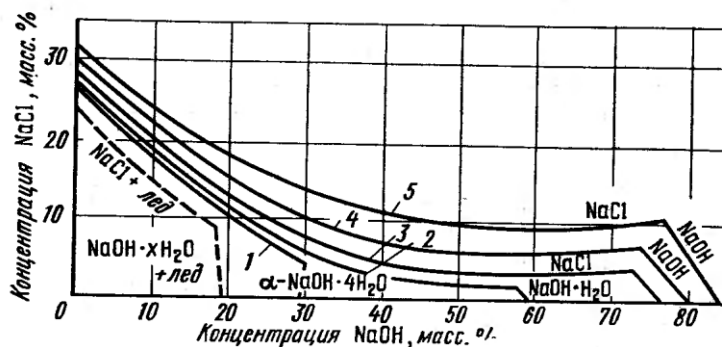
Оны мынадай алмасу реакциясы арқылы да алады:



NaOH сулы ерітіндісін салқындатқанда олардың қатты гидратты қосылыстары түзіледі.

Диафрагмалы электролизерда NaOH мен ас тұзының біріккен ерітіндісін алады. Олардың бірге болғандағы ерігіштігі 1-суретте көрсетілген.

Натрий сульфаты қатысында каустика ерітіндісіндегі ас тұзының ерігіштігі төмендейді.



1-сурет NaCl – NaOH- H<sub>2</sub>O жүйесінің ерігіштік изотермасы  
 1- 0°C; 2-50°C; 3-100°C; 4-150°C; 5-200°C

### 3.Электролиз өнімдері және олардың сапасы

Электролиздің негізгі өнімдері – газтәрізді хлор, сутегі, NaOH немесе КОН– шикізат ретінде сілтілік металдың қай хлоридтерін алуға байланысты. Газды хлорды шығаратын зауыттар сапасына байланысты өзіне қажетті міндеттерді қойып, зауыттық стандарттарды қояды. Егер хлор цехы жоқ басқа зауыттарда өндірілсе, оны сұйық күйінде тасмалдайды. Онда сұйық хлордың сапасына қойылатын талаптар Мемлекеттік стандартқа сәйкес болу керек. Сонымен қатар күйдіргіш сілті мен сутегіне де мемлекеттік стандарттар қойылады. Сұйық хлор үшін Гос стандарт кестеде көрсетілген.

Показатели ГОСТ 6718—68 и 5-1288—72

Содержание	ГОСТ 6718—68	ГОСТ 5-128872
Хлора, об.%, не менее	99,6	99,8
Влаги, %, не более	0,05	0,02
Треххлористого азота, %, не более	0,005	0,002
Нелетучего осадка, %, не более	—	0,2

ГОСТ 2263-71 натрий гидроксиді төмендегі сорттармен шығарылады:

1. Қатты түрдегі натрий гидроксиді- ерітілген және **қабыршақты** (чешуированный) болады. Мына маркада шығарылады: ТР, ТД, ТХ-1 және ТХ-2, сұйық және қатты катодпен, сондай ақ химиялық әдіспен алады.

2. Натрий гидроксидінің ерітіндісі. Мына маркада шығарылады: РР сұйық катод арқылы электролизбен өңделеді, РДУ, РД-1 және РД-2 қатты катодты электролизбен өңделеді, РХ-1 және РХ-2 – химиялық жолмен алынады т.с.с

Өте таза натрий гидроксидінің маркасы ГОСТ 11078-78 (сұйық катод арқылы электролизбен өңделген). ГОСТ ң үш сорты бар: жоғары, бірінші, екінші.

ГОСТ 9285-69 және 5-1665-72 қатты катодты электролизбен өңделген КОН. КОН төрт маркасы бар екеуі қатты күйде (А және Б маркалы), екеуі ерітінді күйде (В және Г).

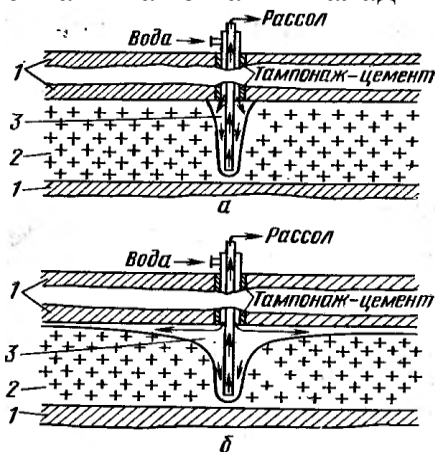
#### 4. Шикізаттар

Электрохимиялық өндірістегі хлордың және каустиканың шикізаттарына ас тұзы жатады. Таза тұз түссіз кристаллдар. Олардың ерігіштігі температура жоғарлауына байланысты аз өзгереді. Ас тұзының ерітіндісі басқа тұздар тәрізді, таза суға қарағанда жоғары температурада қайнайды. Тұздардың үш түрлі кен орны бар: қазып алынатын тұздар (шамамен 99% қоры), тұзды көлдерден алынғандар, жер асты тұздықтары.

Кейбір өндірісте электролиз процесіне тұзды алып келінген тасты тұздарды немесе тұнба тұздарды қолданады. Кейде жер асты кені бар жерге хлор өндірісінің мекемесін соғады.

Ас тұзында кейбір қоспалардың болуы электролиз процесін нашарлатады. Әсіресе, қатты катодты электролизбен өңделгенде кальций, магний катиондары және  $\text{SO}_4^{2-}$  аниондары, ал сұйық катод арқылы электролизбен өңделгенде қоспада ауыр металдардың қосылыстары болса (мысалы, хром, ванадий, молибден, германий) процеске зиянды әсерін тигізеді.

Хлор электролизінде кристалды тұздың құрамы мынадай құрамды болу қажет (%): натрий хлорид 97,5 кем болмау керек;  $\text{Mg}^{2+}$  0,05 көп болмау керек; ерімеген тұнба 0,5 көп болмау керек;  $\text{Ca}^{2+}$  0,4 көп болмау керек;  $\text{K}^+$  0,02 көп болмау керек;  $\text{SO}_4^{2-}$  ионы 0,84 көп болмау керек; ылғалдылық 5 артық болмау керек; ауыр металдардың қоспасы 0,3 жоғары болмау керек. Жасанды жер асты тұздығын алу үшін тасты тұзды кенді бұрғылы скважинамен ашып алады (2-сурет)



2-сурет Жер асты тұзының еру скважинасы

1-порода; 2- кристалды тұздың пласты; 3- тұздағы су ерітіндісі.

Жасанды жер асты тұздығының құрамында, басқа тұздықтарға, яғни артемды немесе баскунчакты тұздарды ерітіп алғанға қарағанда қоспа көп мөлшерде болады.

Хлор мен калий гидроксиді өндірісінің шикізаты ретінде қатты хлоридтерді суда еріту арқылы алынатын калий хлоридінің ерітіндісі қолданылады. Калий хлоридін сильвенитті немесе карналитті минералдардан алады. Бұл минералдардан калий хлоридін бөліп алу галургиялық процеспен жүзеге асады, ол температураның өзгерісіне орай, тұздардың суда әртүрлі ерігіштігіне негізделген.

Силвиниттен калий хлоридін бөліп алуда аз тұзының ерігіштігі температураның жоғарлауымен аз өзгереді, ал калий хлоридінің ерігіштігі бірден жоғарлайды. Бұл процесті жүзеге асыру үшін силвинитті 100<sup>0</sup>С температурада қаныққан ерітінді ала отырып ерітіп, тұздықты ерімейтін қоспалардан тазалап, салқындатады. Сол кезде ерітіндіден таза кристалды натрий хлориді бөлінеді, оны сүзіп, жуып, кептіреді. Калий және натрий хлоридінде сульфаттардың, магнийдің, кальцийдің қоспалары шектеулі болады.

## **5. Хлор мен каустикалық сода өндірісінің электрохимиялық әдістері**

Қазіргі уақытта хлор мен каустикалық сода екі электрохимиялық әдістермен өндіріледі. Солардың бірі қатты катодты электролиз (өндірістің диафрагментті әдісі), екіншісі сұйық сынап катодты электролиз(өндірістің сынапты әдісі). Екі әдісте бірдей тазалықтағы хлорды береді.

Сұйық катодты электролизбен алынған күйдіргіш сілті тазалау. Кейбір өндіріске бұл өте маңызды. Жасанды талшықтар алатын өндірісте сұйық сынап катодты электролизбен алынған каустиктерді ғана қолданады. Сонымен қатар қатты катодпен алынғанға қарағанда сұйық катодты электролизбен алынған каустик бағасы қымбаттау келеді. Бұл өндіріс қоршаған ортаны сынаппен ластайды.

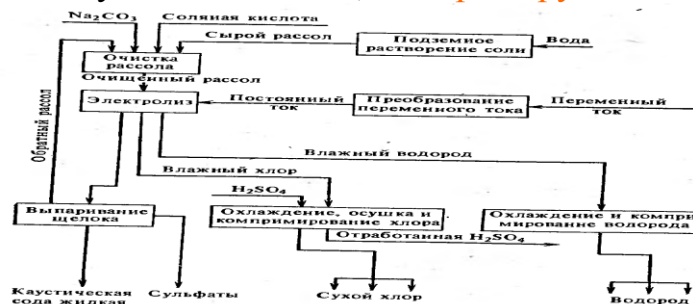
Дүние жүзінде хлор мен каустикті алатын екі әдіс те қолданылады. Екі әдіс әртүрлі болғанымен өндірістік технологиялық сызбанұсқасында ұқсастық бар, құралмен жабдықталуы және жұмыс режимі бірдей сатыда жүреді.

### Қатты катодты электролиздің технологиялық сызбанұсқасы

Мұнда негізгі технологиялық саты электролиз болып табылады. Электролизердың қуысы қатты катодпен кеуекті қалқаншамен – диафрагмамен – (анод пен катод орналасқан анодты және катодты кеңістікке бөлінген) бөлінген (3-сурет). Сондықтан электролизер «диафрагментті» деп аталады, ал әдіс «диафрагментті электролиз» деп аталады. Диафрагментті электролизердағы анодтық кеңістіктен үздіксіз ас тұзының қаныққан ерітіндісі (тазаланған тұздық) келіп отырады. Электрохимиялық процестің нәтижесінде анодта ас тұзының ыдырауы нәтижесінде хлор бөлінсе, катодта судың ыдырауынан сутегі бөлінеді. Хлор мен сутегін бөлек, араластырмай электролизердан алады. Катодтық аймақ натрий гидроксидімен байытылады. Катодтық зона жанындағы ерітінді электролиттік сілті (щелок) деп аталады және натрий гидроксиді үздіксіз электролизерден шағарылып отырады. Келесі сатыда электролиттік сілтіні(щелокты) булап, құрамында NaOH стандартқа сәйкес 42-50% болу қажет. NaOH концентрациясының өсуімен ас тұзы мен натрий сульфаты тұнбаға түседі.

NaOH ертіндісін декантация жасап, дайын өнім ретінде қоймаға немесе қатты қнім алу үшін ерітілген (плавки) каустика сатысына жіберіледі.

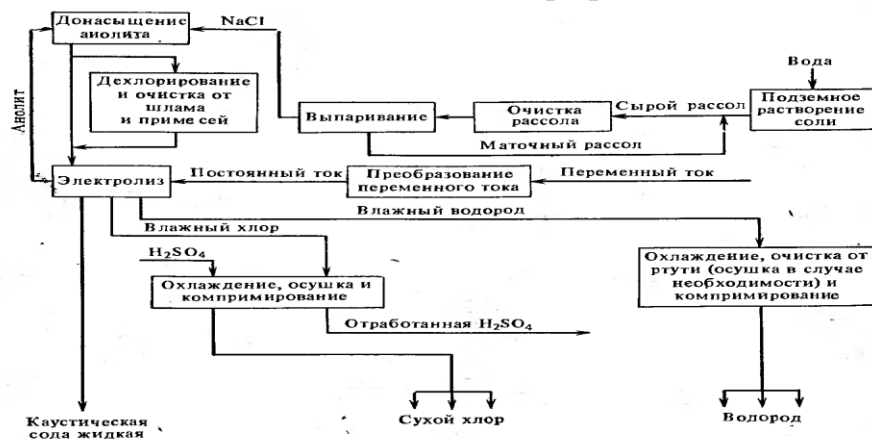
Кристалды ас тұзын (кері тұзға) электролизге қайта жіберіп, кері тұздықты дайындайды. Сульфаттың түсіп кетпеуі үшін тұздықтан сульфатты бөліп алып отырады. Жаңа тұздықты кері тұздықпен араластырмай тұрып, механикалық бөлшектерден және кальций, магний иондарынан тазалайды. Алынған хлорды су буынан бөліп, **компримируется** тікелей тұтынушыға немесе хлорды сұйылтуға жібереді. Сутегін судан бөліп алып, **компримируется** тікелей тұтынушыға жібереді.



3-сурет Дифрагментті әдіспен хлормен каустикалық сода өндірісінің принципіалды сызбанұсқасы

Сынап электролизінің технологиялық сызбанұсқасы

Негізгі технологиялық саты – электролиз. Негізгі қондырғы – электролизердан және бір–бірімен камуникациямен жалғасқан разлагателмен сынапты насостан тұрады (4-сурет.) Электролиттік астауда (ванна) сынап электролизер мен разлагател арқылы өтіп, сынап насосының әсерімен жүріп(циркулирует) отырады. Электролизерда катод қызметін сынап ағыны, ал анод – графит болып табылады.



(4-сурет.) Сынапты әдіспен хлормен каустикалық сода өндірісінің принципіалды сызбанұсқасы

Электролизер арқылы сынаппен үздіксіз анализ ағыны - ас тұзының ерітіндісі ағады. Анодта ас тұзының ыдырауы нәтижесінде хлор бөлінеді, ал сынап катодында амальгама деп аталатын сынаптағы натрийдің амальгамасының әлсіз ерітіндісі түзіледі. Амальгама үздіксіз электролизердан разлагательге өтеді.

Разлагательге үздіксіз қоспалардан тазаланған су келіп отырады. Мұнда натрий амальгамасы өздігінен жүретін электрохимиялық процесің

нәтижесінде сынап, каустика ерітіндісін және сутегін түзе, сумен толық бөлінеді. Осылай алынған каустика ерітіндісі құрамында ас тұзының қоспасы және өндіріске зиянды вискозасы (жасанды жібек) жоқ, қоймаға ұсынылатын дайын өнім болып табылады. Натрий амальгамасынан сынап толық ажыратылып, электролизерге қайта жіберіледі. Сутегі тазалануға жіберіледі. Электролизердан шыққан анолитті (свежей) жаңа тұзбен қанықтырып, қоспалар болса тазалап, жуылатын анодты және конструктивті материалдарды алып, электролизге қайта жіберіледі. Анолиттерді қанықтырмай тұрып, екі және үш сатылы процеспен ондағы еріген хлорды бөліп алады.

Анолиттегі қоспа амальгам майымен бірге кетеді. Амальгам майы – сынаптың көбікті қоспасымен амальгамның әртүрлі металдары. Ол сынаптан жеңіл, катодтың бетінде пайда болып, қалқып жүреді және оны электролизердан қолмен сарқып алады. Электролизердан шыққан хлорды кептіреді, егер қажет болса, сұйылтады.

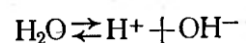
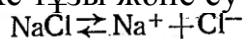
Калий гидроксидін алу қатты катодты электролизердағы сияқты, сұйық сынап катодымен калий хлоридінің ерітіндісінің электролизі арқылы жүреді. Технологиялық сызбанұсқасы, қондырғылар, режимі натрий гидроксидінің өндірісіндей. Бірақ, калий гидроксидінің өндірісі натрий гидроксидініңкіне қарағанда негізгі технологиялық көрсеткіштер төмен. Тоқ шығымы 10-15% ке төмен, графит анодының қызмет мезгілі аз. Бұл бастапқы шикізат калий хлориді ерітіндісінің қасиетіне байланысты. Олардың суда ерігіштігі натрий хлоридінің ерігіштігіне қарама-қайшы, яғни температураның өзгеруімен жоғарлайды. Сондықтан да ерітіндіні салқындатқанда калий хлориді кристаллизацияланбау үшін қаныққан ерітіндімен жұмыс жасайды. Осыған байланысты электролиздің температурасын 70<sup>0</sup>С тан төменде ұстап тұрады.

## **Қатты катодтағы электролизерда хлор мен күйдіргіш сілті өндірісінің ерекшеліктері**

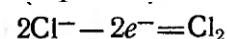
### **6. Қатты катодтағы ас тұзы электролизінің теориялық негіздері**

Процестің негізі заңдылықтары. Ас тұзы электрохимиялық ыдырағанда электродта және электролитте төмендегі қайтымды және қайтымсыз реакциялар жүреді:

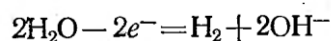
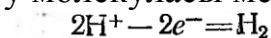
Ас тұзы және су молекулаларының диссоциациясы (электролитте жүреді)



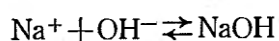
хлор ионының тотығуы (анодта жүреді)



Су молекуласы мен сутегі ионының тотықсыздануы (катодта жүреді)

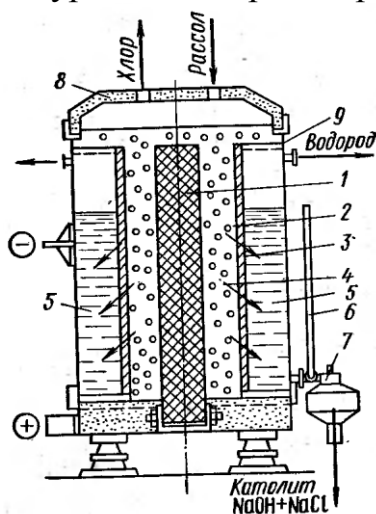


Натрий гидроксиді молекуласының ассоциациясы (электролитте жүреді)



Пайдалы өнімдер натрий гидроксиді, хлор, сутегі. Бұлардың барлығы электролизердан бөлек шығарылады.

1-суретте электролизердың принципіалды сызбанұсқасы көрсетілген.

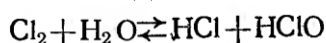


1-суретт графитті электродпен диафрагментті электролизердың принципіалды сызбанұсқасы

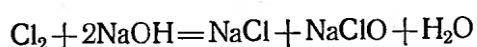
9-корпус; 8-жабқыш қақпақ екі жақты кеуекті қалқаншамен бөлінген; 4-анодтық, 5-катодтық кеңісті. 1-анодтар орналасқан. Ескі конструкциялы электролизерда анод графит, ал жаңа электролизерда рутений оксидімен қапталған титаннан тұратын анод. Катодты және анодты кеңістікті бөліп тұрған, болатты, торлы қалқанша (перегородка) катодқызметін атқарады-3. 2- кеуекті диафрагма. Анодты кеңістіктен түскен жаңа (свежей) тұздық катодтық кеңістіктегі диафрагма арқылы өтеді. Айналы катализ пен анализте бөлінген газды жинайтын көлем болады. Одан бөлек 6-трубапровод арқылы жиналған хлор мен сутегі болады, 7- капельница

Электролизердағы электролиттік сілтінің (құрамы катализтегі сияқты) құрамында 80-140кг/м<sup>3</sup> натрий гидроксиді, 120-200кг/м<sup>3</sup> ас тұзы мен қоспалар: 0,2кг/м<sup>3</sup> натрий хлораты (анодта және анодтық кеңістікте түзілген қосымша реакциялардың нәтижесінде), 0,3кг/м<sup>3</sup> натрий сульфаты, кальций және магний (ас тұзымен бірге шығарып тасталатын) хлориді. Анолиттегі және анодтағы қосымша реакциялар хлор және натрий гидроксиді бойынша тоқ шығымын төмендетеді. Ең жақсы конструкциялы элеткролизердағы натрий гидроксиді бойынша тоқ шығым шамамен 96% құрайды. Бірақ, технологиялық режимдерді бұзса ол бірден төмендейді. Диафрагментті электролизердағы электр тоғы шығынының негізгі себептерін қарастырамыз.

1. Анодта газ тәрізді бөлінген хлор анолитте біртіндеп ери бастайды. Сол кезде хлор гидролизінің кері процесі жүреді, тепе теңдік сол жаққа ығысады:



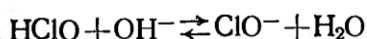
Анолит катодты кеңістікке қарай өткенде қышқыл сілтімен соңына дейін нейтралданады осының әсерінен хлор біртіндеп гидролизденіп, толық жойылады. Сілті де қышқылды нейтралдауға кетіп, жоғалады. Хлор мен сілтінің жоғалуының (шығындалуының) қосылған (жалпы) теңдеуі төмендегідей:



Осы себептен тоқтың шығындалуы тұздықтағы хлорид концентарциясының төмендеуіне әкеп соғып, хлордың ерігіштігінің жоғарлауы себеп болады.



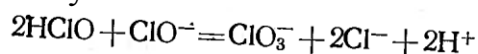
2. Хлордың гидролизі мен еру нәтижесінде анолитте түзілген хлорлау қышқылы аз диссоциацияланғанмен, ерітіндіде бәрәбір  $\text{ClO}^-$  - ионын береді. Анолиттегі рН жоғарлауымен, олардың саны жоғары болады, реакциясы:



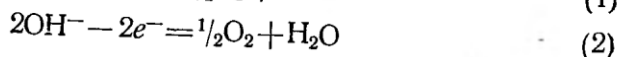
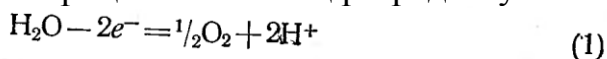
Анолитте гипохлорид иондарының болуынан қайтымсыз, қосымша, екі паралельді процесс пайда болады, соның әсерінен тоқ бойыша шығым төмендейді. Біріншісі - анодта  $\text{ClO}^-$  - ионының хлорат ионына дейін электрохимиялық тотығуы. Жалпы (қосынды) реакциясы төменде көрсетілген:



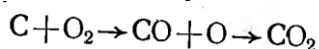
Екіншісі – анолитте натрий гипохлоридінің хлоратқа дейін химиялық тотығуы:



2. Диафрагментті электролизде тоқтың шығындалуының негізгі басты себебі көміртегі (IV)оксидінің немесе сутегінің бөлінуінің анодтық процесі. Оттегінің разрядталуы келесі реакциямен жүреді:



2-реакция анолиттегі рН жоғары болған сайын жылдам жүреді. Графит анодында сутегінің бөлінуімен қатар, көміртегінің тотығуы жүреді:



Анод рутений оксидімен қапталса, тек оттегі бөлінеді. Анолитте реакцияға қатыспайтын иондардың болуы реакцияны дамытады. Егер анолитте сульфат иондарының концентрациясы жоғары болған сайын (1) және (2) реакцияларды қарқынды тұрғыда(жоғары дәрежеде) жылдамдатады. Қосымша реакциялардың жылдамдығы практика жүзінде бөлінген хлордың жылдамдығынан төмен, біріншіден графитте, рутений оксидінде және басқа анодты материалдарда оттегі аса кернеуінің өте жоғары болуынан, екіншіден анолитте гипохлорид концентрациясының төмен болуы, бірақ жоғарыдағы қосымша реакциялардың стандартты жағдайдағы электродтық потенциалы, хлордың бөліну потенциалына қарағанда электр оңдау. Хлордың бөліну реакциясының стандартты потенциалы +1,36В, оттегі +1,23В, гипохлорид ионының хлоратқа дейін тотығуы+0,51В тең.

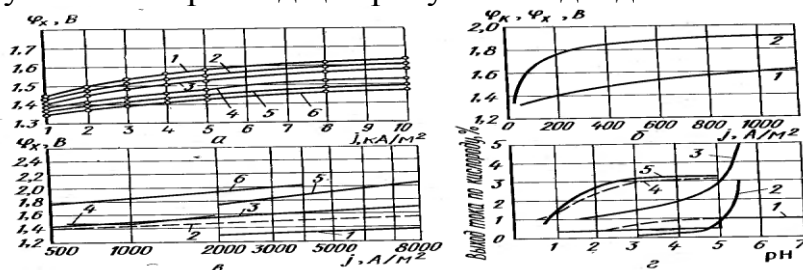
Анолитте рН жоғары болған сайын анодта сутегі және көміртегі (IV)оксидінің бөлінуі, хлордың гидролизі мен еруі, натрий хлоратының түзілуі қарқынды жүреді. Қазіргі заманғы электролизерда қалыпты жұмыс жағдайда рН 3+0,5 деңгейде болады. рН қышқылдық жоғарлағанда (қосымша реакцияларды ескере отырып) және электролиттік тасмалдану нәтижесінде катодтық зонадан анодты зонаға гидроксил иондарының енуінен, екі процестер арасында динамикалық тепе теңдік орнағанда ғана тұрақтанады.

Электродтың материалының әсерін, процеске электролит рН мен температураның, электролиз жүруінің әсерін 1-графиктер бойынша қадағалауға болады. Солардың ішіндегі негізгісі:

Оксидті рутений қаптамасында анодта хлордың бөліну потенциалы, графитті анодқа қарағанда төмендеу, хлор бойынша ток шығымы да жоғары болу керек;

практика жүзінде барлық өндірістік анодтарда рН өсуімен хлордың бөліну жылдамдығы төмендеп, ток бойынша шығым да түседі;

температураның жоғарлауымен хлордың бөліну потенциалы төмендеп, ток бойынша шығым жоғарлайды; электролиттің электр өткізгіштігінің өсуімен электролиздің кернеуі төмендейді.



1-графиктер Хлор мен оттегінің бөліну процесіне электролиз жағдайының әсері:

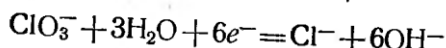
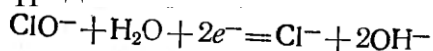
графикте а, б, в: хлордың бөліну потенциалы( $\varphi_x$ ) және 300г/л NaCl - әртүрлі жағдайлардағы ток тығыздығына тәуелді анодтағы оттегі потенциалы( $\varphi_k$ ).

график а, б, в: потенциалы выделения хлора ( $\varphi_x$ ) и кислорода ( $\varphi_k$ ) на аноде в зависимости от плотности тока в различных условиях; электролит — раствор NaCl 300 г/л; график а:  $\varphi_x$  в зависимости от  $i$ ; кривые: 1 — 40° С; 2 — 50° С; 3 — 60° С; 4 — 70° С; 5 — 80° С; 6 — 90° С; анод — графит; график б:  $\varphi_x$  и  $\varphi_k$  при 25° С на графитовом аноде; кривые: 1 —  $\varphi_x$ ; 2 —  $\varphi_k$ ; график в:  $\varphi_x$  на различных анодах при 80° С; кривые: 1 — для оксидно-рутениевого анода; 2 — для графитового; 3 — для оксидно-марганцевого; 4 — для оксидно-свинцового; 5 — для платино-титанового; 6 — для магнетитового; график г: выход по току на кислород в зависимости от pH электролита и материала анода; электролит — NaCl 300 г/л; кривые: 1 — анод платино-титановый  $i=80^\circ\text{C}$ ,  $i=2\text{ кА/м}^2$ ; 2 — оксидно-рутениевый анод,  $i=80^\circ\text{C}$ ,  $i=10\text{ кА/м}^2$ ; 3 — оксидно-свинцовый анод,  $i=80^\circ\text{C}$ ,  $i=2\text{ кА/м}^2$ ; 4 — оксидно-марганцевый анод,  $i=90^\circ\text{C}$ ,  $i=1\text{ кА/м}^2$ ; 5 — оксидно-марганцевый анод,  $i=90^\circ\text{C}$ ,  $i=2\text{ кА/м}^2$

Анодтың рутений оксидімен қаптамасы хлор өндіру технологиясының дамуының жаңа қадамы болып табылады. Анодтың конструктивті негізі мен ток өткізгіш бөлігін титан атқарады. Электролиз кезінде титан бетінде қорғаныш оксидтік қабат түзіліп, коррозияны болдырмайды және титаның ашық бетінде төмен мәнге дейін ток тығыздығын төмендетеді. Анодтардың активтік қабатының (рутений және титанның оксидтік қабаты) тозғыштығы баяу. Олардың графитті анодтардан артықшылығы электролиз кезінде габариттік (шекті сыртқы келбеті) өлшемі өзгермейді. Мұндай түрдегі анодтардың арнайы аты бар (ОРТА-оксидті-рутенийлі титан аноды) және тозғыштығы аз анод тобына жатады (МИА-малоизнашивающихся анодов). МИА-ға платиналы титанды анодта (ПТА) жатады. ПТА ты платинамен немесе платина мен иридий қоспасымен қапталған титанмен дайындайды. Олардың потенциалы қаптаманы қондыру тәсіліне тәуелді. Алайда, платина электролиз процесіне тозғыш, сирек және қымбат металл болғандықтан, хлор электролизінде қолданылуы тар(перспективті емес).

Катод пен катодтық аймақтағы (зонадағы) қосымша реакцияларды қарастырайық. Қышқылдың нейтрализациялануымен қатар гипохлорид ионының тотықсыздануы жүріп, сілтілі ортада хлорлылау қышқылына

және хлорат иондарына өтеді. Олар катодта төмендегі реакциялармен жүреді:



Катодта хлороксид иондарының тотықсыздануы – электролиттік сілтіні зиянды қосылыстардан тазалайтын, пайдалы процесс.

Жоғарыдағы қарастырғаннан жақсы технологиялық және экономикалық көрсеткіштерге қол жеткізу үшін процесті жүргізудің жағдайларын атап кетуге болады: 1. тұздықта ас тұзын жоғары концентрацияда, (яғни қаныққанға жақын) ұстап тұру. 2. процесті жоғары температурада ұстау. 3. хлордың төмен потенциалда, оттегінің жоғары аса кернеуде бөлінуін қамтамасыз ететін анод материалын қолдану. 4. максималды тұрғыда қоспалардан (әсіресе натрий сульфатының) ажыратылған тұздықты қолдану. 5. электролитті төмен рН та тұрақтап тұру.

Диафрагментті электролизердағы кейбір қатынастарды қарастырайық.

Электролиз кезінде ас тұзының айналу дәрежесі  $\zeta$  ұғымының маңызы зор. Өндіріс жұмысындағы айналу дәрежесінің шамасы циклдағы материалды ағынды анықтап, өндірістің экономикасына зор әсерін тигізеді. Айналу дәрежесін  $\zeta$  келесі формуламен анықтайды:

$$\zeta = m_1/m_0 = m_1 / m_1 + m_2 \quad (1)$$

мұндағы  $m_0$ - электролизге берілген ас тұзының моль саны;  $m_1$  –католизге алынған натрий гидроксидінің моль саны;  $m_2$  –католизге құрамындағы натрий гидроксидіне айналмаған ас тұзының моль саны.

(1)- теңдеуді басқа түрге айналдырсак:

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{G_1/40}{\frac{G_1}{40} + \frac{G_2}{58,5}} = \frac{1,46V_k C_{\text{NaOH}}^k}{1,46V_k C_{\text{NaOH}}^k + V_k C_{\text{NaCl}}^k} = \\ &= \frac{1,46C_{\text{NaOH}}^k}{1,46(C_{\text{NaOH}}^k + C_{\text{NaCl}}^k)}, \end{aligned} \quad (2)$$

Мұндағы  $G_1$  және  $G_2$  католизтегі натрий гидроксиді мен ас тұзының мөлшері (кг); 40 және 58,5 - натрий гидроксиді мен ас тұзының молекулалық массасы;  $V_k$  – католизтегі көлемі, м<sup>3</sup>;  $C_{\text{NaOH}}^k$ ,  $C_{\text{NaCl}}^k$  – католизте натрий гидроксиді мен ас тұзының концентрациясы кг/м<sup>3</sup>. --

Бір жағына (1)- теңдеуді басқа түрде жазуға болады:

$$\zeta = \frac{m_1}{m_0} = \frac{G_1/40}{G_0/58,5} = \frac{1460}{10^3 V_p C_{\text{NaCl}}^p}, \quad (3)$$

Мұндағы  $G_0$  - ас тұзының мөлшері (кг);  $G_1$  - өндіруге беретін натрий гидроксиді (кг);  $V_p$  – 1кг натрий гидроксиді (тұздық бойынша шығындық коэффициенті) өндірілген тұздықтың көлемі м<sup>3</sup>;  $C_{\text{NaCl}}^p$  – тұздықтағы ас тұзының концентрациясы кг/м<sup>3</sup>.

2 – теңдеуді пайдаланып электролиз жұмысындағы, католиз анализі бойынша айналу дәрежесін анықтауға болады.

1- мысал. Анализ нәтижесі бойынша католиттегі натрий гидроксиді мен ас тұзының мөлшері 120 және 200 кг/м<sup>3</sup>. Ас тұзының айналу дәрежесін анықтаңыз.

Шешуі: 2 – теңдеуді пайдаланып электролиз жұмысындағы айналу дәрежесін анықтаймыз:

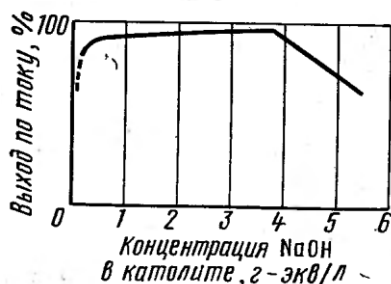
$$\zeta = \frac{1,46 \cdot 120}{1,46 \cdot 120 + 200} = 0,465.$$

Электролиз жұмыс жасайтын айналу дәрежесі, біріншіден тұздық бойынша шығындық коэффициентіне тәуелді. (3) – теңдеуді қолданып шығындық коэффициентінің шамасын анықтап, қажетті айналу дәрежесін алуға болады.

2- мысал. Электролизге құрамында 302 кг/м<sup>3</sup> ас тұзы бар тұздық берілген. Айналу дәрежесі 0,42 тең тұздық бойынша шығындық коэффициентін табыңыз.

Шешуі:

$$V_p = \frac{1460}{10^3 \zeta C_{\text{NaCl}}^p} = \frac{1460}{10^3 \cdot 0,42 \cdot 302} = 0,011 \text{ м}^3/\text{кг}.$$



Эксперимент жүзінде анықталды: хлор мен натрий гидроксидінің ток бойынша шығымы алғашқыда 0,5 дейін айналу дәрежесі жоғарлап, сосын біртіндеп түседі, суретте көрсетілген.

Вертикалды, диафрагмалы электролизерда

Тұздықтың диафрагмадан өтуі  $q[\text{м}^3/\text{ч} \cdot \text{м}^2]$  диафрагма бетінен 1 сағатта өткен тұздықтың мөлшері. Бұл шама төмендегі формуламен есептеледі:

$$q = G_1 V_p \quad (4)$$

мұнда  $G_1$  – бір сағаттағы 1 м<sup>2</sup> катод ауданындағы натрий гидроксиді мөлшері (кг);  $V_p$  – натрий гидроксидінің тұздық бойынша шығындық коэффициенті, м<sup>3</sup>/кг.

Фарадей заңы бойынша  $G_1$  келесі қатынаспен анықталады:

$$G_1 = 10^{-3} \cdot 1,49 j \quad (5)$$

$10^{-3} \cdot 1,49$  – натрий гидроксидінің электрохимиялық эквиваленті кг/(А·сағ);

$j$  – ток тығыздығы, А/м<sup>2</sup>

(4) - формуланы (5) қойсақ, мына теңдікті аламыз:

$$q = 10^{-3} \cdot 1,49 j \frac{1460}{10^3 \zeta C_{\text{NaCl}}^p} = \frac{2,17 \cdot 10^{-3}}{\zeta C_{\text{NaCl}}^p} j. \quad (6)$$

Егер (6) – формулаға мүмкін болатын шекті айналу дәрежесін ( $\zeta = 0,5$ ) және жұмысшы тұздығында ас тұзының құрамын (300-315 м<sup>3</sup>/кг) қойсақ, онда ток тығыздығының минимальды мүмкін болатын шекті өтуіне (протекаемость) тәуелділігімен анықталады, төмендегенде ток шығымы азаяды. Осы шек мына шекарада жатады:

$$q = j \cdot 10^{-3} / 69 \text{ дан } q = j \cdot 10^{-3} / 72 \text{ м}^3(\text{ч} \cdot \text{м}^2) \text{ дейін}$$

Шығым төмен болады, себебі анодты кеңістіктен катодты қос диафрагма арқылы өткенде (катодтан анодқа электр өрісі жылжығанда), сұйықтың орташа жылдамдығы(анолитте) гидроксид иондарын айдап шығыра алмайды

Сұрақтар

1. Хлор өнімдерінің өндірісі және оларды қолдану
2. Хлор мен натрий гидроксидінің физикалық және химиялық қасиеттері
3. Электролиз өнімдері және олардың сапасы, мемлекеттік стандарттары
4. Электрохимиялық өндірістегі хлордың және натрий гидроксидінің шикізаттары
5. Электролиз процесіне қандай қоспалар кедергі келтіреді
6. Хлор мен каустикалық сода өндірісінің қандай электрохимиялық әдістері бар
7. Қатты катодты электролиздің технологиялық сызбанұсқасы
8. Сынап электролизінің технологиялық сызбанұсқасы
9. Калий және натрий гидроксидтерін өндіру технологиясының айырмашылықтарын, ұқсастықтарын атаңыз.
10. Айналу дәрежесі  $\zeta$  және тұздықтың диафрагмадан өту ұғымдарын түсіндіріңіз.
11. Қатты катодтағы ас тұзы электролизінің теориялық негіздері

6- дәріс

## Бейорганикалық қосылыстардың электрохимиялық синтезі.

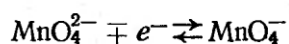
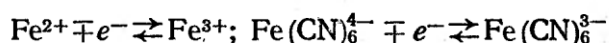
### Әртүрлі электрохимиялық факторлардың электролиз процесіне әсері

Алдыңғы тақырыптарда электр тоғы әсерінен өнімдердің ыдырау процесінің электролизі қарастырылды. Алайда, электр тоғының әсерімен күрделі органикалық және бейорганикалық қосылыстарды синтездеуді жүзеге асыруға болады. Мұндай процесті электрохимиялық синтез деп атайды.

Электрохимиялық синтез процесі анодта және катодта немесе электродтық өнімдермен әрекеттесіп электролит көлемінде жүреді. Анодық процесс деп электронды жоғалту арқылы жүретін электролиздік тотығуды айтады, ал катодтық процесс электронды қосып алуына байланысты электрототықсыздану деп аталады.

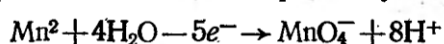
Барлық электрохимиялық синтез реакцияларын бірнеше түрге (типке) бөлуге болады.

Бірінше түрге (типке) тек қана тотығу дәрежесі немесе иондардың тотықсыздануы өзгеру арқылы жүретін тотығу-тотықсыздану реакциялары:

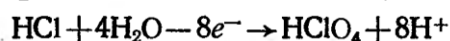


Мұндай типтегі реакциялар көбінесе қайтымды болып келеді.

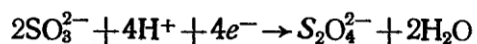
Тотығу-тотықсыздану реакцияларының басқа түрі иондардың немесе молекулалардың өзгеруімен жүреді, мысалы  $\text{Mn}^{2+}$ -әлсіз қышқылды ортада марганец қышқылына дейін тотығады:



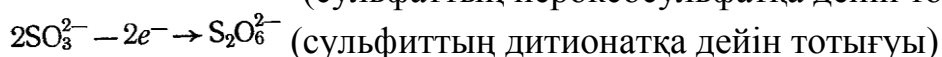
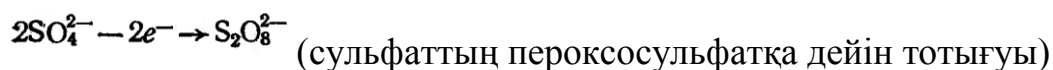
тұз қышқылының тотығуымен хлор қышқылы түзіледі:



ал, күкіртті қышқылдың тотықсыздануынан гидрокүкіртті қышқыл түзіледі:



Келесі реакцияның түрі (типі) аниондардың полимеризациясымен байланысты:



Әрбір қайтымды тотығу-тотықсыздану процестері белгілі тотығу-тотықсыздану потенциалымен сипатталады, оларда құрамында тотығу-тотықсыздану формалар болатын, ерітіндіге батырылған индифферентті электрод болады. Осы потенциал Нернст теңдеуімен анықталады:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{C_{\text{окис}}}{C_{\text{восст}}},$$

Мұнда  $E^0$  – жүйенің стандартты тотығу-тотықсыздану потенциалы.

Тек иондардың тотығу дәрежесі ғана өзгертін процестерде мысалы,  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ , тотығу-тотықсыздану потенциалы тек қана осы иондардың концентрациясына тәуелді:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Иондардың құрамы өзгеру арқылы жүретін процестерде, мысалы  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ , тотығу-тотықсыздану потенциалы да басқа иондардың концентрациясына тәуелді:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

Тотығу-тотықсыздану процестерінің жүрісіне зор әсерін тигізетіндер: электрод материалының табиғаты және бетінің күйі (жағдайының), электродтық және көлемдік тоқ тығыздықтары, ерітіндінің құрамы мен қосымшалардың және қоспалардың әсері, ерітінді температурасымен процесті жүргізу жағдайлары (электролитті араластыру, диафрагманың болуы).

Электрод материалының табиғаты және бетінің күйі (жағдайының),

Тотығу-тотықсыздану процесс электрод потенциалы мен оттегі немесе сутегінің аса кернеуіне едәуір дәрежеде тәуелді. Қиын жүретін процестер үшін (газдардың) аса кернеуі жоғары электродтарды қажет етеді. Бұл жағдайда тоқтың көп мөлшері пайдалы процеске жұмсалады.

Жоғары анодты потенциалдағы тотығу процесінің жүруіне ең тиімді электрод материалы платина болып табылады. Платинаның құнының жоғарылығына байланысты тоқ өткізгіш материал ретінде титанды алып, жұқа қабатпен платинаны қаптайды. Соңғы жылдары көптеген процестерге титанды рутений оксидімен немесе оксидтердің тотығу процесіне шыдамдылармен қаптап, қолдануда. Кейбір процестерге анод ретінде қорғасының, марганецтің диоксидін қолданады. Сілтілі ортада жүретін электросинтез процесіне никель анодтарын немесе тотбаспайтын (нержавеющей) болаттарды қолданады.

Жоғары теріс потенциалда электрототықсыздану процесін жүргізуге сынап, мырыш, қалайы, қорғасын сияқты материалдар қолданады, олар сутегінің бөлінуінің жоғары аса кернеуіне ие.

Электрохимиялық синтезге электрод бетінің жағдайы үлкен әсерін тигізеді. Прцесті жоғары потенциалда жүргізу үшін электродтарың беті теп тегіс болу керек, егер электрод беті кедір бұдыр болса газдардың аса кернеуі төмендейді және тоқ шығымына кері әсерін тигізеді.

Электродтық және көлемдік тоқ тығыздықтардың әсері электродтық тоқ тығыздығының жоғарлауы электродтық потенциалдың өсуіне әкеліп, электродтың тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш қабілеті өседі, ал ол өз кезегімен қиын жүретін тотығу тотықсыздану процестерін жүргізуге көмектеседі. Қажетті мөлшерден(шектен) тоқ тығыздығының жоғары

болуы қажетті өнімнің тоқ шығымын төмендетіп, сутегінің немесе оттегінің бөлінуіне тоқтың көп шығындануына әкеліп соғады.

Көлемдік тоқ тығыздығының да электросинтез процесіне әсері зор, ол тоқ тығыздығының электролизер арқылы өткен электролит көлемінің қатынасына тең және А/л немесе кА/м<sup>3</sup> деп белгілейді.

Егер электролит көлемінде қосымша реакцияға қатысатын аралық тотығу немесе тотықсыздану өнімдері болса, онда көлемдік тоқ тығыздығын ескеру керек (үлкейтіп немесе кішірейтіп). Мысалы перксоодвусерной кислотаны алғанда көлемдік тоқ тығыздығын үлкейту қажет болса, натрий хлоридін алғанда төмендету керек.

Температураның әсері температураның жоғарлауымен газдардың бөліну аса кернеуі төмендейді, бірақ диффузия, электросинтез процесінің және қосымша процестердің жылдамдығы жоғарлайды. Температураның жоғарлауымен электролиттің электрөткізгіштігі жоғарлайды. Сондықтан температураны таңдағанда осы мәліметтерді ескеру қажет.

Ерітіндінің құрамы мен қосымшалардың және қоспалардың әсері

Электросинтез процесінің жүру барысына ерітінділердің концентрациясының әсері зор. Егер ерітіндінің концентрациясы төмен болса, ал жоғары потенциалға қол жеткізу үшін процесс жоғары тоқ тығыздығында жүзеге асып, электрод қабатында разрядталатын иондардың диффузиялауының жеткіліксіздігінен, сутегі мен оттегінің бөлінуі жүріп, қажетті өнімнің тоқ шығымын төмендетеді.

Сұрақтар

1. Неорганикалық қосылыстардың электрохимиялық синтезі.
2. Әртүрлі электрохимиялық факторлардың электролиз процесіне әсері

## **Хлордың оттекті қосылыстарын алу**

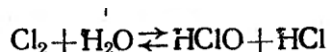
Хлордың оттекті қосылыстарының тотықтырғыш және ағартқыш қасиеттеріне орай қолдану аймағы кең. Қолданылатын хлордың оттекті қосылыстары: натрий гипохлориді NaClO, натрий хлориті NaClO<sub>2</sub>, сілтілік және сілтілік жер металдардың хлораттары NaClO<sub>3</sub> KClO<sub>3</sub> Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; перхлораттар: NaClO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> және хлор қышқылы HClO<sub>4</sub>.

## **7- дәріс**

### **Натрий гипохлоридінің өндірісі**

#### **Жалпы мәлімет**

Гипохлоридтер – хлорлылау қышқылының тұзы. Хлорлылау қышқылын хлор мен суды әрекеттестіріп алады, реакциясын алғаш рет зерттеген орыс химигі А.А. Яковкин:

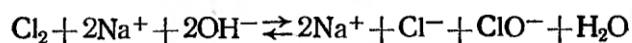


бірақ, хлор иондарының күшті сітілтімен OH<sup>-</sup> әрекеттесуінен ClO<sup>-</sup> түзілу дәрежесі басым болады.

Натрий гипохлориді ағартатын және заласыздандыратын зат ретінде қолданылады.



Натрий гипохлоридін химиялық және электрохимиялық жолмен алуға болады. Химиялық әдіс хлор мен натрий гидроксидінің әрекеттесуіне негізделген, теңдеуі:

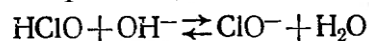


Электрохимиялық әдіс натрий хлоридінің электролизіне негізделген, оны орыс ғалымдары А.П. Лидов, В. Тихомиров(1882) және С.Н. Степанов(1890) ашып, электролизердың оригиналды конструкциясын ұсынған.

Гипохлоридті заласыздандыру мақсатында ағын суларды тазалау үшін және ағын сулардан органикалық қоспаларды тазалауда қолданады. Гипохлоридті электрстанцияларында салқын суды өңдеуде немесе теңіз суларындағы корабл борттарында(теңіздік организмдердің өсуін тежейде) қолданады.

### **Процестің теориялық негіздері және оларды жүзеге асыру мысалдары**

Электролизде натрий хлориді ерітіндісінен түзілген анодтағы хлормен катодтағы натрий гидроксиді бір-бірімен әрекеттесіп, натрий гипохлоридін түзеді. Алғашқыда анодта түзілген хлор сумен әрекеттесіп, гидролиз әсерінен әлсіз диссоцияцияланған хлорлылау қышқылын береді, ал катодта түзілген натрий гидроксиді қарама-қарсы диффундирлеп, HClO нейтралдап, жақсы диссоцияцияланатын гипохлорид түзіледі:



HClO нейтралдануы теңдікті оң жаққа ығыстырып  $\text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{Cl}^-$ , хлордың жаңа мөлшерінің еруіне мүмкіндік береді. Егер алынатын хлорлылау қышқылы толық нейтралдауға катодтан натрий гидроксидінің қажетті мөлшері келіп отырса, онда анодта газ тәрізді хлордың бөлінуін толық жоюға әкеледі.

Сонымен, гипохлоридтің түзілу процесі электролит көлемінде натрий гидроксиді мен хлорлылау қышқылының әрекеттесу процесі, барлық электролиз процесінің қосынды(сумарный) теңдеуін төмендегідей жазуға болады:

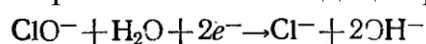


Гипохлорид шығымын электродта және электролит көлеміне жүретін қосымша реакциялар әсер етеді. Егер ClO<sup>-</sup> ионы анодқа түссе, онда хлор түзілмей, хлорат түзіліп, осы иондардың разрядталуы жүреді:



Мұның болу себебі Cl<sup>-</sup> иондарына қарағанда ClO<sup>-</sup> ионы анодтың төмен потенциалында разрядталады. Бұл ерітіндіде гипохлорид электролиз жағдайына байланысты, белгілі тепе теңдік концентрациясында жиналуына әкеп соғады, сонан кейін барып тек хлорат түзіледі.

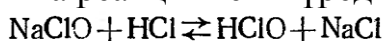
Егер ClO<sup>-</sup> ионы катодқа түссе, онда олардың тотықсыздануы жүреді:



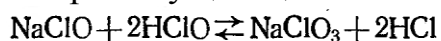
Бұл қосымша реакциялар гипохлоридтің тоқ бойынша шығымын төмендетеді. Электролит көлемінде қосымша реакциялардың болу себептері төмендегідей.

Сілтілі ортада гипохлоридтің түзілуі анодтың жақындығына байланысты, ол анодтың жанында  $\text{ClO}^-$  иондарының концентрациясы көбейіп, олардың разрядталуын жеңілдетеді. Бос гидроксидтің болуы  $\text{OH}^-$  иондарының разрядтануына әкеп соғады.

Қышқыл ортада натрий гипохлоридінің тұз қышқылымен әрекеттесуі мына реакциямен жүреді:



Электролиттің барлық көлемінде хлорлылау қышқылы түзіледі. Хлорлылау қышқылы гипохлорит хлоратқа дейін тотығады:



Бейтарап ерітіндіде бос хлорлылау қышқылы анодтың жанында аз мөлшерде ғана болады, бұл процесс өте баяу жүреді.

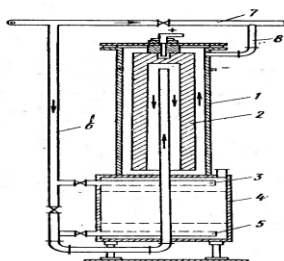
Температураның әсері температураның өсуімен гипохлоридтің тотығу процесі жоғарлайды және оттектің бөліну аса кернеуінің төмендеуінен қосымша электрохимиялық реакцияның (анодта оттегінің бөлінуін) жүруін тудырады.

Электрлит құрамы. Гипохлоридтің шығымына электролит құрамы әсер етеді. Электролитте натрий хлориді концентрациясының өсуі хлордың бөліну потенциалын төмендетуге әкеп соғып, жоғары концентрациялы гипохлоридті алуға болады және тоқ шығымы да жоғары болады.

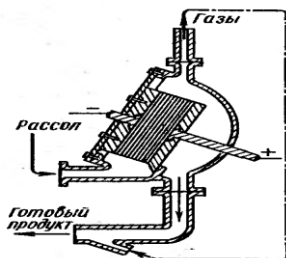
Анод материалы мен анодтық тоқ тығыздығы әсері де зор. Анодтық тоқ тығыздығының өсуімен оттегінің бөліну аса кернеуінің ұлғаю әсерінен және анодта  $\text{ClO}^-$  ионының разрядталу процесінің төмендеуінен гипохлорид шығымы жоғарлайды.

### Натрий гипохлоридінің өндірісінде қолданылатын құралғылар

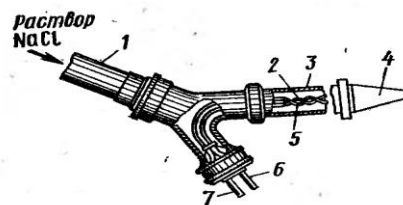
Негізгі арнайы құрал электролизер. Гипохлоридті алатын электролизердың бірнеше құрылымдарын көрсетуге болады (1-2-3-суреттер).



1-сурет



2-сурет



3-сурет

1-корпус, 2- анод, 3,5-(перфорированный)трубалар, 4-бак, 6-тұздықты жіберетін труба,7-жинайтын коллектор, 8-гипохлорид ерітіндісін бұрып жіберетін труба

1- суретте гипохлоридті алатын электролизер көрсетілген, онымен теңіз суының электролизін натрий хлоридінің концентрлі ерітіндісінің

электролизін жасауға болады. Катод қызметін электролизердың цилиндрлік корпусы атқарады, ал анод толық графит цилиндрі. Стрелкамен процестің барысы көрсетілген. Теңіз суының электролизінде ол анодтан жіберіледі. 2-суретте платина-титанды қолданған биполярлы электролизер. Құрылымының ерекшелігі электролиз кезінде бөлінген газды электролизердан гипохлорид ерітіндісін шығаруға пайдалану. 3-суретте құрылымының ерекшелігі электролиз кезінде алынған гипохлоридті ұнтақтап жібереді.

## 8- дәріс

### Натрий хлоратының өндірісі

#### Жалпы мәлімет

Натрий хлораты  $\text{NaClO}_3$ - хлорлау қышқылының тұзы. Суда жақсы ериді, температураның жоғарлауымен ерігіштігі артады. Натрий хлориді ерітіндісінде концентрациясының өсуімен натрий хлоратының ерігіштігі төмендейді. Натрий хлораты хлор диоксидін алуда, маталарды, целлюлозаларды ағартқанда, органикалық синтезде, гербицидтер өндірісінде, суды майсыздандыруда және тағы басқа салаларда қолданады.

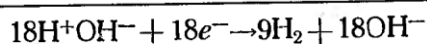
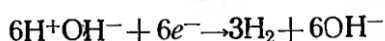
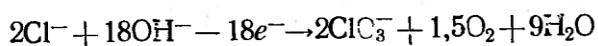
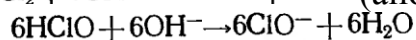
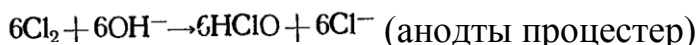
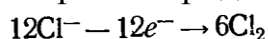
Мемлекеттік стандарт бойынша натрий хлоратын сұйық және қатты күйде шығарады, маркасы ГОСТ-12257-77. Әр түрінің екі сорты бар. Қатты натрий хлоратын полиэтиленді немесе поливинилхлоридті пленкаларда сақтайды. Ұнтақ күйіндегі қаныққан ерітіндісін цистерналарда сақтайды.

Хлораттарды химиялық және электрохимиялық жолмен алуға болады. Химиялық тәсіл  $\text{NaOH}$  немесе  $\text{KOH}$  хлорлауға негізделген.

Электрохимиялық тәсілмен хлораттарды алу диафрагмасыз хлоридтердің сулы ерітінділерін электролиздеуге негізделген. Электрохимиялық тәсіл химиялыққа қарағанда экономикалық жағынан өте тиімді, сондықтан электрохимиялық тәсіл қолданылады.

#### Теориялық негіздері

Натрий хлоридінің бейтарап ерітіндісіндегі электродта жүретін процестер:



Процестің жалпы теңдеуі:

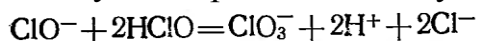


Электролиз өнімдері катодта сутегі және анодта оттегі мен хлорат.

Электрдің 18 зарядының 12 сі хлораттың түзілуіне 6 уы оттегінің түзілуіне жұмсалады, хлораттың түзілуінің теориялық ток бойынша шығымы

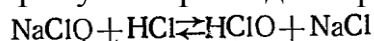
66,66% құрайды. Бірақ, электролиз процесіне арнайы жағдайларды таңдап, жоғары тоқ шығымына қол жеткізуге болады.

Хлоратың түзілу процесін химиялық және электрохимиялық механизммен жүзеге асыруға болады. Хлоратың түзілуінің химиялық механизмі электролит көлемінде хлорлылау қышқылымен натрий гипохлоридінің тотығуының реакция теңдеуі:



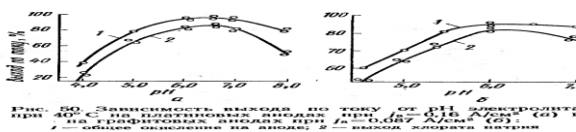
Бұл реакцияны тоқ бойынша шығымды көтеру үшін қолданылады.

Хлоратың алудың химиялық механизмінде оттегінің бөлінуінің тоқ бойынша шығымы болмайды, процесті жүзеге асыр үшін химиялық механизмде, яғни электролизді жоғары температурада, әлсіз қышқылды ортада жүргізеді. Тұз қышқылы гипохлоридпен хлорлылау қышқылының түзілуіне мүмкіндік береді:



Ал температураны 20дан 80<sup>0</sup>С дейін көтергенде гипохлоридтің тотығуы 100 есе жоғарлайды.

Натрий хлоратының электрохимиялық түзілуіне электролит құрамы мен рН, электролит температурасы, анод пен катод материалы, электродтық және көлемдік тоқ тығыздықтары, электролитке қоспалар мен қосымшалар әсер етеді.



## Өндіріс технологиясы мен технологиялық сызбанұсқасы

Электролитте NaCl концентрациясының төмендеуі мен NaClO<sub>3</sub> құрамының өсуінен тоқ шығымы төмендейді, сондықтан NaCl электртотығу процесін сарқылмайтын (каскад/таусылмас) электролизерда жүзеге асырады. Бұл әрбір электролизерда NaCl мен NaClO<sub>3</sub> белгілі бір концентрациясы бар екенін көрсетеді. Таусылмас (каскад) электролизердың саны жалпы максималды тоқ шығымын қамтамасыз ететіндей жасалады. Кәдімгі каскад 4-5 электролизердан тұрады.

Электролитке қажетті рН қамтамасыз ету үшін HCl енгізеді. Электролизден кейінгі алынған электролиттен NaCl кристалдарын бөліп алып, қалған ерітіндіні қайтадан электролизге жібереді. NaClO<sub>3</sub> кристалдарын бөліп алу тәсіліне байланысты өндірісте екі технологиялық сызбанұсқаны қолданады, ол булауды қолдану және қолданбау(выпарки)

Сонымен өндірістің технологиялық сызбанұсқасы келесі сатылардан тұрады: 1-электролитті дайындау, 2-электролиз, 3-хлораттың бөлінуі алдында ерітіндіні өңдеу, 4-ерітіндіден кристалды хлораттың бөлінуі, 5-сутеін тазалау.

*1-электролитті дайындау.* Шикізат ретінде (маточный) натрий хлоратын кристаллизациялағаннан кейінгі алынған ерітіндіде ерітетін табиғи тұзды алады. Бұған выпарка процесінен кейінгі алынған NaCl тұзын жібереді. Алынған ерітіндіні кальцийленген соданы қосып

кальций иондарынан, ал натрий гидроксидін қосып магний иондарынан тазалайды. Қажет болса ерітіндіден сульфаттарды хлоридтермен немесе барий карбонатымен тазалайды. Түссізденгеннен кейін және фильтрациядан кейін ерітіндіге хроматтар мен тұз қышқылын қосады. электролизге дайындалған электролиттің құрамы келесі: ~280 г/л NaCl, 40—80 г/л NaClO<sub>3</sub>, 3—6 г/л Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, pH 6—7.

Выпаркасыз сызбанұсада жұмыс жасағандағы ерітінді құрамы: ~200 г/л NaCl, ~340 г/л NaClO<sub>3</sub>, 3—8 г/л Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и pH 5,0—5,5.

2-электролиз. Электролизді 4-5 каскадты орналасқан электролизерда жүргізеді. Егер электролизер графит анодымен жұмыс жасаса, онда ток тығыздығы 700-1000А/м<sup>2</sup> және 40<sup>0</sup>С анодтың орташа кернеуі 3,8-4,2В, ток бойынша хлораттың шығымы 80-85%, тұрақты тоқтағы энергия шығымы 7200-7900кВт·ч/т құрайды.

3-хлораттың бөлінуі алдында ерітіндіні өңдеу. Құрамында біршама гипохлорид мөлшері бар электролизден кейінгі ерітіндіні химиялық тотығу процесін (хлорлылау қышқылын хлоратқа дейін) жылдамдату үшін қыздырады, сосын ерітіндіні сілтілейді және қалған активті хлорды тотықсыздандырып, жояды (натрий формиатымен). Выпарка сызбанұсқасы бойынша тазаланған ерітіндіні екі сатылы выпарной жүйе бойынша өңдейді. Выпарка процесінде NaCl тұнбаға түседі, оны центрифугамен бөліп, бастапқы электролитті алуға циклге жібереді. Выпаркадан кейінгі алынған ерітінді құрамы: 900-950г/л NaClO<sub>3</sub> және 80-90г/л NaCl.

4-ерітіндіден кристалды хлораттың бөлінуі. Выпаркадан кейін алынған ерітіндіні вакуумды кристаллизаторда(кристаллизацияланған ерітіндінің салқындауы ылғалдың булануының арқасында жүреді) кристаллизациялайды. Натрий хлоратының кристалдарын центрифуга арқылы ерітіндіден бөліп алып, қажет болса кептіреді, ал ерітіндіні (маточный) бастапқы электролитті дайындайтын циклға жібереді.

Классифицирленген кристаллизатордың құрылысы қажетті түйіршіктегі құрамды соңғы өнімді алуға мүмкіндік береді.

5-сутегін тазалау. электролиз процесінде алынған сутегі хлор мен оттегінің қоспаларымен ластанған. Сұғындырма (саптама немесе насадочной) колонада сілтінің немесе натрий тиосульфатының ерітіндісімен жуады. Шашыраған сілтілерді сумен жуып, сосын оттектен каталиттік тазалауға жіберіледі. Содан кейін сутекті артық ылғалдан салқынданту және конденсация арқылы тазалайды.

Суреттерде выпаркамен және выпаркасыз натрий хлораты өндірісінің технологиялық сызбанұсқасы көрсетілген

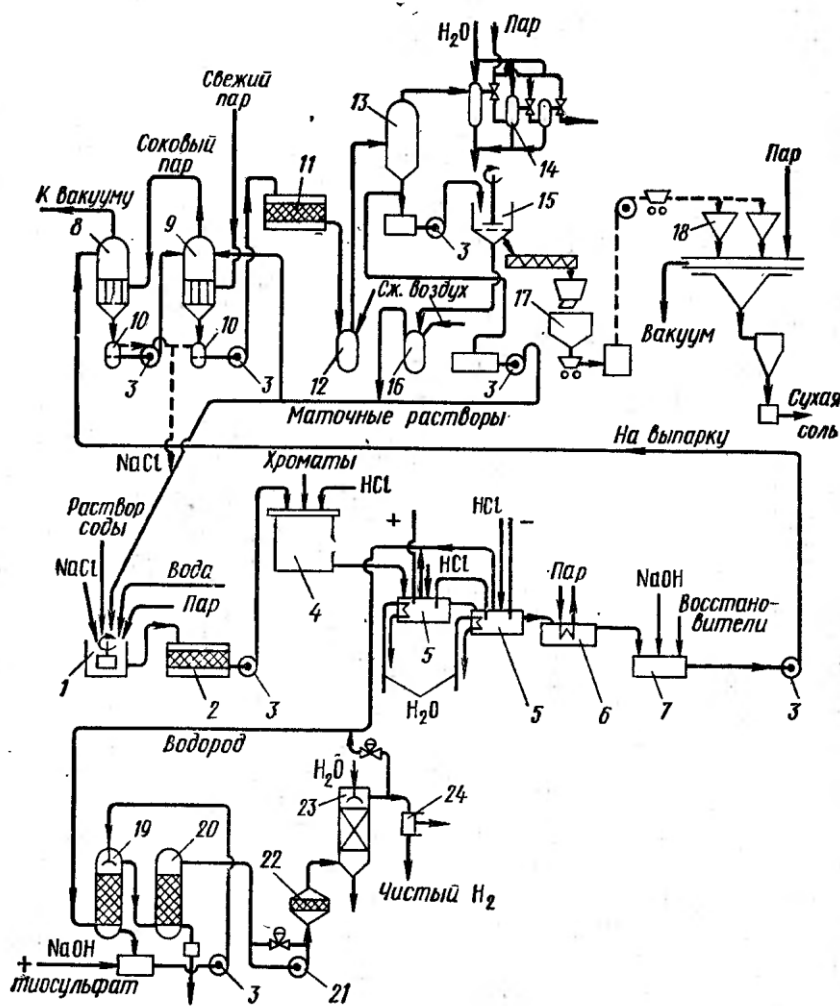


Рис. 51. Технологическая схема производства хлората натрия с применением выпарки:

1 — бак для приготовления и очистки исходного электролита; 2 — фильтр для электролита; 3 — насос; 4 — напорный бак для электролита; 5 — электролизеры; 6 — сборный бак электролита; 7 — аппарат для окончательного дехлорирования электролита; 8 — второй корпус выпарки; 9 — первый корпус выпарки; 10 — фильтры для отделения NaCl; 11 — фильтр для упаренного раствора; 12 — приемник упаренных щелоков; 13 — кристаллизатор; 14 — паровакуумная установка; 15 — фильтр для хлората натрия; 16 — сборник маточника; 17 — бункер для соли; 18 — сушилки хлората натрия; 19 — колонна для отмывки водорода от хлора; 20 — колонна для промывки водорода водой; 21 — вентилятор для водорода; 22 — контактный аппарат; 23 — холодильник; 24 — компрессор

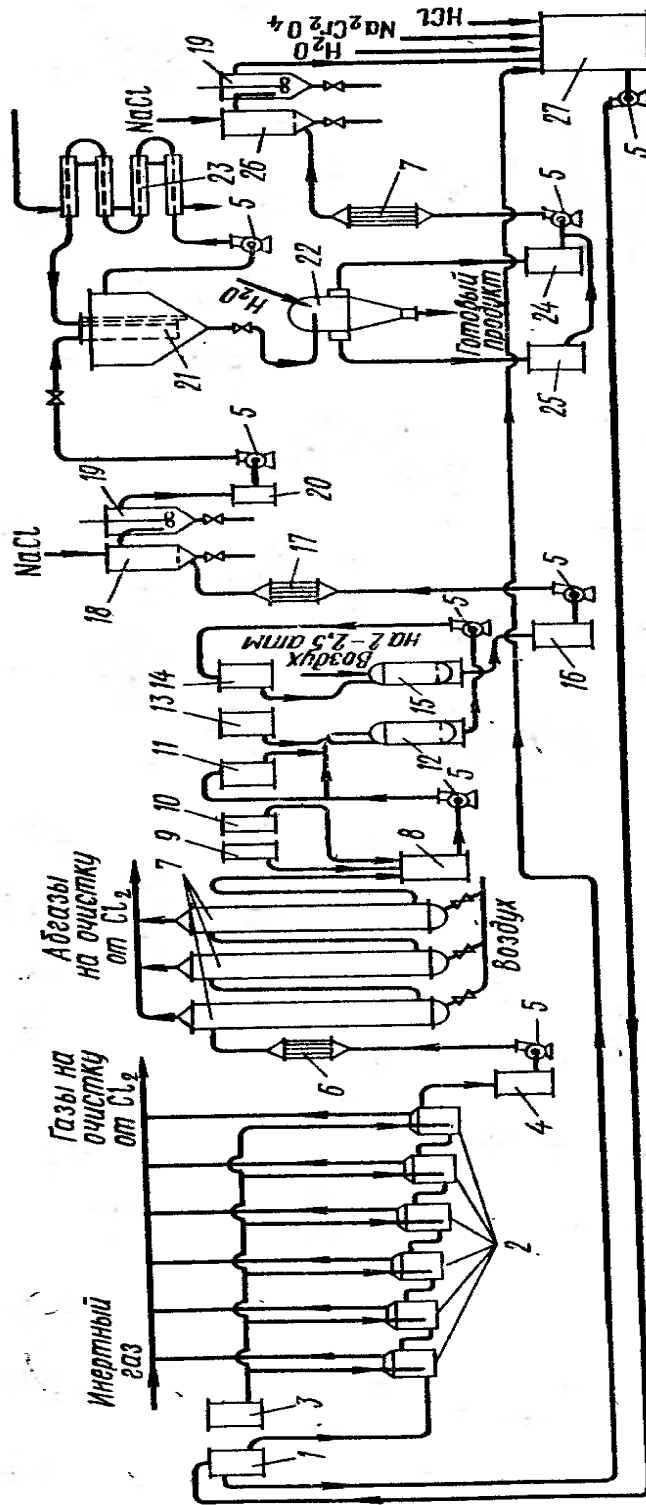


Рис. 52. Технологическая схема производства хлората натрия без выпарки:

1 — напорный бак исходного раствора; 2 — каскад электролизеров; 3 — напорный бак соляной кислоты; 4 — приемник электролитических щелоков; 5 — центробежные насосы; 6 — подогреватель электролитических щелоков; 7 — колонны обезвреживания; 8 — бак дообезвреживания и нейтрализации; 9 — мерник формана натрия; 10 — мерник NaOH; 11 — напорный бак для фильтрации; 12 — патронные фильтры; 13 — напорный бак промывной воды; 14 — напорный бак дофильтрации; 15 — друкафильтр; 16 — сборник очищенных щелоков; 17 — подогреватель; 18 — донасытитель; 19 — осветлитель; 20 — промежуточная емкость; 21 — классифицирующий кристаллизатор; 22 — центрифуга; 23 — холодильник; 24 — сборник маточного раствора; 25 — сборник промывных вод; 26 — донасытитель маточного раствора; 27 — бак для приготовления исходного раствора

## Натрий хлораты өндірісінде қолданылатын құралғылар

Салқындататын катодтары бар электролизерлар, биполярлы электролизерлар және конический кристаллизаторлар.

Натрий хлоратын алу үшін монополярлы және биполярлы электролизерлар қолданады. монополярлы электролизерлар 20-25кА ток күшіне есептелінген, 1000А/л анодтық ток тығыздығында жұмыс жасайды

және көлемдік тоқ тығыздығы 10А/л құрайды, тоқ шығымы 83-85% және кернеу 4,2В. Электролизер 53-суретте көрсетілген.

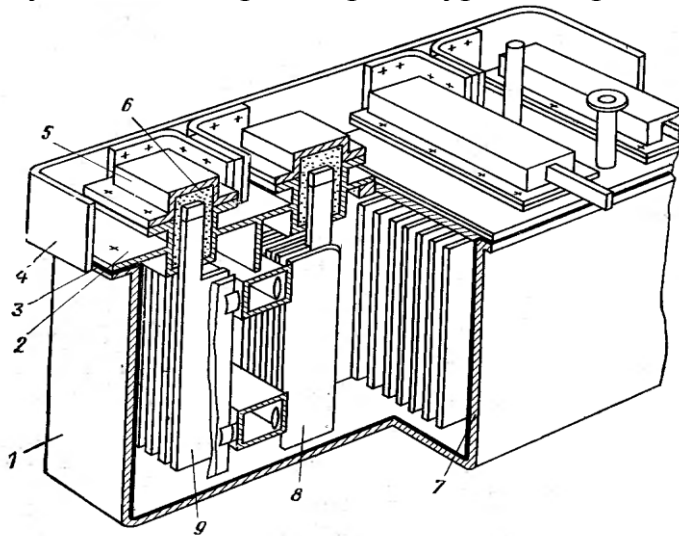


Рис. 53. Электролизер для получения хлората натрия с охлаждаемыми катодами:  
1 — корпус; 2 — крышка; 3 — прокладка; 4 — токоподводящая шина;  
5 — анодный короб; 6 — битумная заливка; 7 — гуммировка; 8 — катодный комплект; 9 — анод

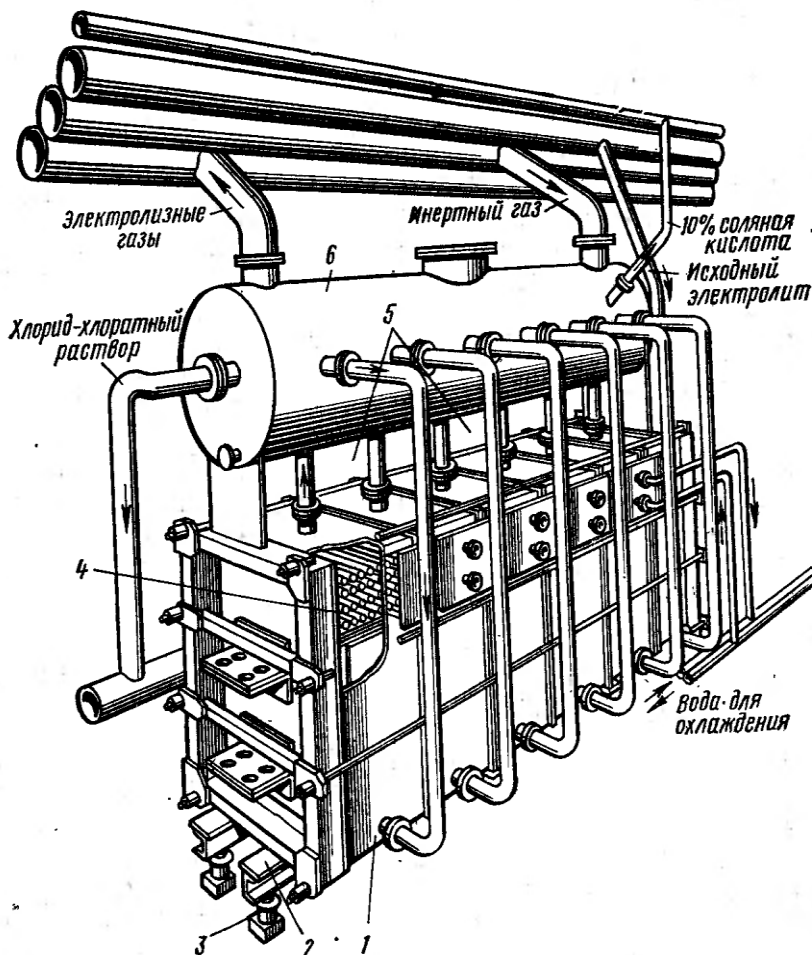


Рис. 54. Биполярный электролизер для получения хлората натрия

Сұрақтар

1. Неорганикалық қосылыстардың электрохимиялық синтезі.



2. Электрохимиялық синтез реакцияларының түрлері
3. Әртүрлі электрохимиялық факторлардың электролиз процесіне әсері
4. Натрий гипохлоридінің өндірісі. Жалпы мәлімет
5. Натрий гипохлоридінің өндірісінің теориялық негіздері және оларды жүзеге асыру мысалдары
6. Электролитте қосымша реакциялардың болу себептерін атаңыз
7. Натрий гипохлоридінің өндірісінде қолданылатын құралғылар
8. Натрий хлоратының өндірісі, теориялық негіздері.
9. Натрий хлораты өндірісінің технологиясы мен технологиялық сызбанұсқасы, өндірісінде қолданылатын құралғылар

9 -10- дәріс

### **Марганецтің оттекті қосылыстарын алу**

### **Марганец диоксидінің электрохимиялық өндірісі**

#### **Жалпы шолу**

Марганец тотықтырғыш, каталитикалық және адсорбциялық қасиеттерге ие.  $MnO_2$  көмір тотығын ауадағы оттеппен тотықтырып көмір қышқыл газға айналдыруға арналған катализатор гипокалит компонентінің құрамына кіреді, бірқатар органикалық синтездерде тотықтырғыш ретінде, гальваникалық элементте қолданылады.

Марганец диоксидінің бірнеше модификациясы бар:  $\alpha$ - $MnO_2$ -криптомелан,  $\beta$ - $MnO_2$ -пиролозит және  $\gamma$ - $MnO_2$  –рамеделитті  $MnO_2$  түзілу тәсілін өзгерту арқылы алуға болады. Бұл модификацияларды тотықтырғыш потенциалына орай ажыратады. Өте активті модификация  $\gamma$ - $MnO_2$  – алынуына байланысты ірі кристаллды немесе дисперсті формалы болып келеді.  $MnO_2$  –химиялық және электрохимиялық жолмен дайындауға болады. Химиялық  $MnO_2$  –сульфат немесе марганец хлоридін тотықтырғыштармен мысалы, хлоратпен, перманганатпен, хлормен немесе марганец қышқылы және оның тұздарымен тотықсыздандырып алады.

Өндірісте қолданылатын химиялық тәсіл табиғи пиролозитті  $700-750^{\circ}C$  жандырып 17-18% күкірт қышқылында  $80^{\circ}C$  өңдеу:



Осылай алынған активті марганец диоксиді ГАП(гипховский активті пиролозит) деген атпен белгілі. Әдістің кемшілігі шикізат ретінде жоғары сортты пиролозит қажет, онда  $MnO_2$  –87% кем болмау керек.

Өндірісте кеңінен игерген әдіс электрохимиялық болып табылады. Электрохимиялық әдіспен  $MnO_2$  марганец хлоридін немесе сульфатын (ерітіндісін) анодтық тотықтыру арқылы алады. Мұнда шикізат ретінде кез келген марганец рудасы қолданылады.

Электролиз жағдайына байланысты физика химиялық қасиеті әртүрлі: майда дисперстен (1-2мкм) ірі дисперске дейінгі (ондаған мм дейін)  $MnO_2$  алуға болады.

#### **Процестің теориялық негіздері**

Белгілі электролиз жағдайында анодта марганецті (II) тотықтыру арқылы  $MnO_2$  қатты өнімдерін алуға болады.  $MnO_2$  электрохимиялық түзілу механизмінің негізгі екі түрлі көзқарасы бар. Бірінші көзқарас бойынша біріншілік анодтың тотығу өнімі марганец қышқылы, ол кейін марганец (II) және марганец (IV) тотығады. Екінші көзқарас бойынша  $Mn^{2+}$ -біріншілік тотығу процесі  $Mn^{3+}$  тотығып, ол кейін  $Mn^{4+}$  дейін тотығады. Марганец сульфатының (қышқыл ерітіндіде) электролизімен  $MnO_2$  түзілу механизмін анықтауды тұрақты ток тығыздығында осциллографиялық әдіспен платина электродының поляризациясында жүргізеді. 70-суреттегі нәтижелер бойынша марганецтің (II) тотығуы  $\sim 1,4$  басталады.

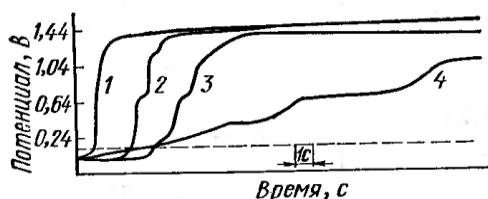


Рис. 70. Поляризация платинового анода во времени при постоянной плотности тока в растворе 4,65 н.  $H_2SO_4$ , содержащей 0,45 г/л  $MnSO_4$ :  
1 — при плотности тока  $30 \cdot 10^{-4} A/cm^2$ ; 2 — при плотности тока  $20 \cdot 10^{-4} A/cm^2$ ; 3 — при плотности тока  $10 \cdot 10^{-4} A/cm^2$ ; 4 — при плотности тока  $5 \cdot 10^{-4} A/cm^2$  (по данным

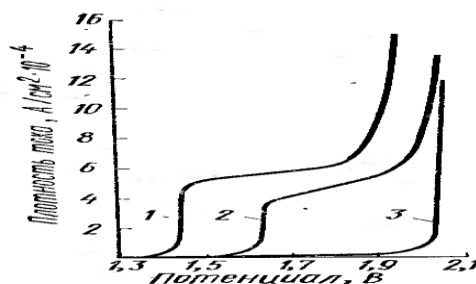


Рис. 71. Анодные поляризационные кривые на платиновом электроде в растворе 15 н.  $H_2SO_4$ , содержащий 2,75 г/л марганца при  $20^\circ C$ :  
1 — электролит, содержащий  $MnSO_4$ ; 2 — то же,  $Mn_2(SO_4)_3$ ; 3 — то же,  $Mn(SO_4)_2$  (по данным

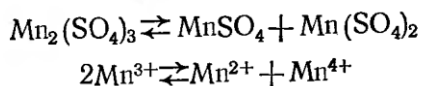
Марганецтің тотығу дәрежесінің тотығу-тотықсыздану потенциалына тәуелділігі

Нормальность раствора электролита по $H_2SO_4$					
15—16		8—9		3—4	
Степень окисл. Mn	Потенциал, В	Степень окисл. Mn	Потенциал, В	Степень окисл. Mn	Потенциал, В
$Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$	1,33—1,56	$Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$	1,39—1,53	$Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$	1,35—1,45
$Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$	1,57—1,69	$Mn^{3+} \rightarrow MnO_2$	1,53—1,57	$MnO_2 \rightarrow Mn^{7+}$	1,49 и выше
$Mn^{4+} \rightarrow Mn^{7+}$	1,70	$MnO_2 \rightarrow Mn^{7+}$	1,57—1,63		

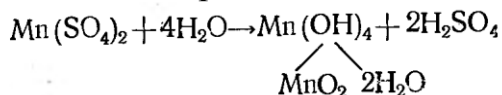
Бірінші және екінші горизанталды аймақтағы қисықтар марганецтің тотығуына сай келмейді, онда таза күкірт қышқылының ерітіндісі байқалады. 1,4В потенциал марганецтің тотығу процесінің қайсысына сәйкес келуін анықтау үшін марганецтің әртүрлі тотығу дәрежесінде анодтық поляризациялық қисығы және марганецтің тотығу дәрежесінің тотығу-тотықсыздану потенциалына тәуелділігі анықталған. Кестеден және 71-суреттен марганецтің біріншілік тотығу процесі 1,4В потенциалда, тотығу процесі  $Mn^{2+}$ -тен  $Mn^{3+}$  дейін жүретінің көруге болады.

$Mn^{3+}$  біріншілік анодтық түзілуі (марганец сульфатының қышқыл ерітіндісіндегі электролизіндегі анодтық зонада) спектрдің жұтылуынан байқалған.

Күшті қышқылды ерітіндіде марганецтің анодтық тотығуы екі сатыда жүреді: бірінші  $Mn^{2+}$ -тен  $Mn^{3+}$  дейін барлық иондар ( $Mn^{2+}$ -тен  $Mn^{3+}$  дейінгі) тотыққаннан кейін,  $Mn^{3+}$ -тің  $Mn^{4+}$  дейін тотығуы басталады. Әлсіз қышқылды ортадағы, анодтан алынған  $Mn(SO_4)_2$  бірден  $Mn(OH)_4$  түзе гидролизденеді  $Mn^{3+}$ -тен  $Mn^{4+}$  түзілуі диспропорционирования әсерінен жүреді:



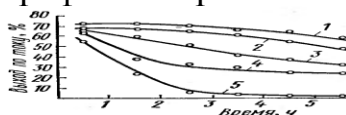
MnO<sub>2</sub> тұну мөлшерін байланысты теңдеу оң жаққа ығысады. MnO<sub>2</sub> түзілуі Mn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> гидролизі нәтижесінде жүзеге асады:



Mn<sup>3+</sup> және Mn<sup>4+</sup> иондарының ерітіндідегі тұрақтылығы және гидролиздену дәрежесі ортаның қышқылдығына және тұздардың концентрациясына байланысты.

Марганец(III) тұзының гидролизінен кейінгі және ары қарай алынған дегидратациядан кейінгі өнімдерді анализдегенде марганец диоксидінің құрамы MnO<sub>1,86</sub> гидролизден кейінгі тұздың Mn<sup>4+</sup> және дегидратацияның гидратының құрамы MnO<sub>1,91</sub>, Mn<sup>4+</sup>-тұзының гидролизі біткеннен кейінгі тотығу-тотықсыздану потенциалы 1,36-1,39В құрайды. Электролиз процесіне электролит құрамы, электрод және электролиттің тоқтығыздығы, Т°С мен электролит қоспасы әсер етеді. Қоспаның әсері электролиз процесіне әсері графикте көрсетілген.

Рис. 72. Влияние примесей на процесс электролиза:  
 начальный состав электролита: 300 г/л MnSO<sub>4</sub>, 200 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, температура 20-25°С, плотность тока 1000 А/м<sup>2</sup>; 1 — примесь никеля 3 г/л; 2 — примесь алюминия 0,5 г/л; 3 — примесь железа 0,05 г/л; 4 — примесь фосфора в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 20 г/л (по данным С. А. Заревского и Р. А. Ливинца)



### Марганец диоксидінің сапасына электролиз жағдайының әсері

Электролиз жағдайын өзгерту арқылы алдын ала берілген қасиеті бар марганец диоксидін алуға болады. ЭДМ-1 (майда кристаллды MnO<sub>2</sub>) алғанда белгілі интервалдағы күкірт қышқылының құрамында (сурет 73 а) MnO<sub>2</sub> каталиттік активтілігі және электролитте марганец сульфатының концентрациясы жоғарлайды (сурет 73б)).



Рис. 73. Зависимость активности полученного диоксида марганца (процент от активности стандартного образца): а — от концентрации MnSO<sub>4</sub> при постоянном содержании H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 200 г/л; б — от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при постоянном содержании MnSO<sub>4</sub>, 400 г/л (по данным С. А. Заревского и Р. А. Ливинца)

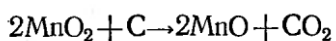
MnO<sub>2</sub> каталиттік активтілігіне электролиттің температурасы әсер етеді: температураың өсуімен 10-нан 70°С дейін ЭДМ-1 каталиттік активтілігі екі есеге төмендейді және дисперстігі де азаяды. ЭДМ-2 анодтық тоқтығыздығы, температура және марганец тұзының табиғаты әсер етеді.

### Технология, өндірістің және құрылғылардың технологиялық сызбанұсқасы

Марганец диоксидінің өндірісі келесі сатылардан тұрады: 1- Марганец рудасын тотықсыздандыру, 2- MnSO<sub>4</sub> алу және тазалау, 3-электролитті дайындау, 4-электролиз, 5-жуу, 6-кептіру.

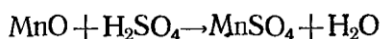
- 1- *Марганец рудасын тотықсыздандыру.* Күкірт қышқылында еріткенде тотықсыздандыруды тек марганец рудаларын қолданады, себебі карбонатты рудалар қышқылда бірден еріп кетеді. Карбонатты рудаларда марганецтің құрамы кедей(аз) және еріткеннен кейін шыламдық қалдықтардың мөлшері көп болады, ол ары қарай қолдануға проблемалар туғызады. Оксидті марганецті рудалардың бай концентраттарын көмірмен немесе генератор газымен тотықсыздандырады. 85-90% рудадан және 15-10% көмірден тұратын шихтаны 600-800°С қыздырып, марганец оксидін

(II) алады да, ауадағы оттегімен тотығып кетпес үшін герметикалық сыйымдылыққа немесе бірден суға салады:



2- *MnSO<sub>4</sub> алу және тазалау.*

MnSO<sub>4</sub> техникалық марганец оксидін (II) электролизден кейінгі қышқыл ерітіндіні өңдеу арқылы алады. Марганец оксидін (II) күкірт қышқылында еріткенде:



ерітіндіге қоспа түрінде темірдің, мыстың, никельдің, кобальтың, алюминийдің, магнийдің және сілтілік металдардың сульфаттары өтеді. Ерітіндіні зиянды қоспалардан тазалайды. Көптеген қоспалар гидроксид түрінде тұнбаға түсіреді. Ерітіндіден темірді тазалау үшін алдын ала марганец диоксидімен Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> дейін тотықтырады, тұну рН ~2-2,6 жүреді. Электрондау металдардың (мыс және т.б.) қоспасын сульфидтер түрінде тазалайды, оған натрий сульфидін немесе барий сульфидін қосады. Фильтрленген ерітіндіні электролит дайындауға қолданады.

3-*электролитті дайындау*

ЭДМ-2 алу үшін электролит құрамы мынадай болады: MnSO<sub>4</sub>~100г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>~10г/л, ЭДМ-1 алу үшін электролит құрамы: MnSO<sub>4</sub>~300-350г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>~180-200г/л. Мұндай электролиттер, екі жағдайда да қажетті сападағы өнімдерді алуға мүмкіндік береді. Электролиттерді қышқылға төзімді бактарға дайындайды. Күкірт қышқылды электролиттердің корректировкасы салқынлатып, араластыру арқылы жүргізеді.

4-*марганец сульфатының электролизі*

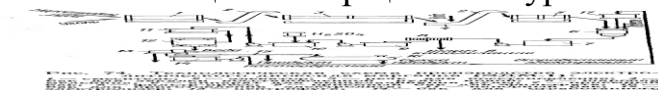
Алғашқы анодтық тоқ тығыздығы ~150А/м<sup>2</sup>

Электролиз процесін жүзеге асыру үшін қорғасын электродында, анодтағы тоқ тығыздығы 750А/м<sup>2</sup>, катодтағы 1000-1200А/м<sup>2</sup> болу қажет.

5-*марганец диоксидін жуу*, ЭДМ-2 электролизердан алғаннан кейін графитті анод сымымен MnO<sub>2</sub> шековой драбилкамен майдалайды. Сонан кейін графиттен MnO<sub>2</sub> металлургиялық тұнбалы машинамен бөліп алады. Қорғасын анодтық сымымен жұмыс жасағанда қорғасынды MnO<sub>2</sub> бөліп алғаннан соң, қорғасынды балқытып, жаңа анодтық сым дайындайды. MnO<sub>2</sub> бөлшектерін 95% сито арқылы өту үшін ұсақтайды.

Алынған өнімді жуып, сүзіп, кептіруге жібереді.

6-*кептіру* MnO<sub>2</sub> 325<sup>0</sup>С температурадан жоғарлағанда электрохимиялық активті-гамма формадан активсіз бета-формаға ауысып кетеді, сондықтан оларды аса жоғары емес температурада кептіреді. ЭДМ-1 ді гидратқа ыдырап кетпес үшін 100<sup>0</sup>С та, ал ЭДМ-2 барабанды кептіргіште жүргізеді, сонан кейін барабандарға **расфосовывать** етеді. ЭДМ-1 дің өндірістік технологиялық сызбанұсқасы 74-суретте көрсетілген.

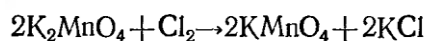


11 -12- дәріс

## Калий перманганаты өндірісі

### Жалпы шолу

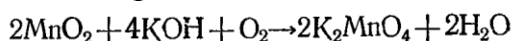
Калий перманганаты  $\text{KMnO}_4$  – күшті тотықтырғыш.  $\text{KMnO}_4$  – араматтық және май қышқылдарының өндірісіндегі органикалық синтезде, эфир майларында, витаминдер мен жасанды майларда, фотографияда, газдарды тазалауда, заласыздандыратын (дезинфекциялық) заттар ретінде т.б. қолданылды.  $\text{KMnO}_4$  – химиялық және электрохимиялық жолмен алуға болады. Химиялық әдіспен  $\text{KMnO}_4$  – калий манганатын  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  – хлормен немесе көмір қышқылымен өңдеу арқылы алады, бірақ бірінші жағдайда калийдің жартысы қолданылады:



екінші жағдайда марганецтің үштен екісі және калийдің үштен бірі қолданылады:



Калий манганатын жоғары пайызды марганец рудасын калий гидроксидімен құрыштай (сплавление) отырып, оттегінің қатысында тотықтырып алады:



$\text{KMnO}_4$  – арудың өндірісте екі электрохимиялық тәсілі бар:

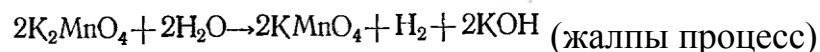
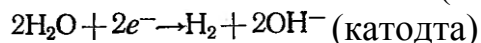
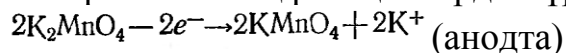
1. әдіс манганаттың перманганатқа электрохимиялық тотығуына негізделген, кейде оны жартылай электрохимиялық әдіс деп атайды.
2. әдіс марганец құймаларының анодтық тотығуына негізделген-электрохимиялық.

$\text{KMnO}_4$  – тікелей электрохимиялық алу әдіс, жартылай электрхимиялыққа қарағанда қарапайым.

ГОСТ 5777-71 техникалық  $\text{KMnO}_4$  – үш сорты шығарылады.  $\text{KMnO}_4$  – құрамы бірінші сортта-99,0% , екінші сортта-98% , үшінші сортта-95%.

### Жартылай электрхимиялық әдіспен перманганатты алу процесінің теориялық негіздері

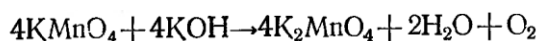
Манганаттың перманганатқа электрохимиялық тотығуы келесі электрохимиялық реакцияларда жүреді:



Сонда өндірістегі циклға кері жіберілетін КОН жартысы регенирленеді.

Электролиз процесіне электролит құрамы, ондағы қоспалар, электродтың тоқ тығыздығы мен температура әсер етеді.

*Электролит құрамы.* перманганаттың тоқ шығымына үлкен әсерін тигізеді. Соңғы электролитте калий манганатының құрамы 25-30% төмен болса, тоқ шығымы азайып кетеді. КОН концентрациясының өсуі манганаттың перманганатқа кері айналуын тудырады, сондай-ақ анодта  $\text{OH}^-$  иондарының разрядталуынан оттегінің бөлінуі жүреді:



*Электролит қоспасы.* тоқ шығымына әртүрлі әсер етеді. Силикат иондарының, электролитте марганец диоксидінің қатысында тоқ шығымы төмендейді, сілті қатысында  $\text{KMnO}_4$  –каталитикалық ыдырайды.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$  –қоспалары электролиз процесіне әсер етеді.

*Электродтың тоқтығыздығы* да тоқ шығымына әртүрлі әсер етеді. Анодтық тоқ тығыздығының жоғарлауынан тоқ шығымы төмендейді, себебі марганецтің тотығу процесінен оттегінің бөліну процесі басым жүреді. Осы кезде катодтық тоқ тығыздығының жоғарлауымен тоқ шығымы өседі. Сондықтан процесті  $70\text{-}90\text{A}/\text{m}^2$  анодтық тоқ тығыздығында және  $700\text{-}900\text{A}/\text{m}^2$  катодтық тоқ тығыздығында жүргізеді.

*Температураның* жоғарлауы тоқ шығымын төмендетеді, ал  $\text{KMnO}_4$  – каталитикалық ыдырауын жылдамдатады. Никель анодында тоқ шығымы болатқа қарағанда жоғары шамамен 12-15%-ке.

### **Жартылай электрхимиялық өндірісінің технологиясы және құрылғылардың технологиялық сызбанұсқасы**

Өндіріс келесі сатылардан тұрады: 1) манганат **плавасын** алу, 2) манганат **плавасын** сілтілеу, 3) электролиз 4) дайын өнімді алу

1) манганат **плавасын** алу жоғары маркалы пиролюзитті (құрамында оттегі қатысында  $\text{KOH}$  мен 84%  $\text{MnO}_2$  бар) құрыштау арқылы жүзеге асады. Кейінгі кезде пиролюзиттің орнына бірінші сортты оксидті металлургиялық рудалар қолданылады.

2) манганат **плавасын** сілтілеу процесі  $\text{KMnO}_4$ –бірінші кристаллизациялағаннан кейін маточный ерітіндімен жүзеге асады, сондай ақ печтен манганат **плавасын** алғаннан кейінгі жуған газдың қалған ерітіндісін алады. Ерітіндіні  $60^\circ\text{C}$  дейін қыздырып, электролизге жібереді.

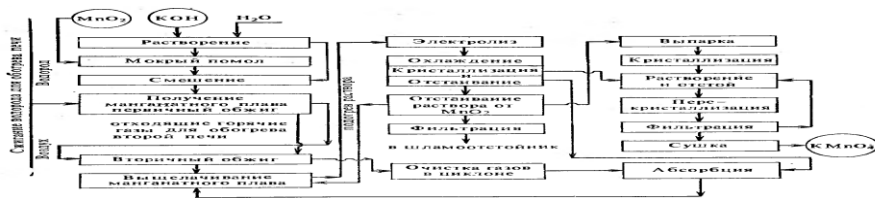
3) электролизден кейінгі алынған пульпадан  $\text{KMnO}_4$ –алуға жібереді.

4) дайын өнімді алу. Пульпаны  $20\text{-}25^\circ\text{C}$  дейін салқындатады, сонда  $\text{KMnO}_4$ –кристаллизациялануы жүреді. Біраз тұрғаннан кейінгі маточный ерітіндіні (шамамен жартысын) манганат **плавасына** сілтілеуге жібереді, екінші бөлігін выпаркаға жібереді. Выпарканы  $90\text{-}110^\circ\text{C}$ -та,  $66500\text{-}79800\text{Па}$  қысымдағы вакуумда жүргізеді. Ерітіндіні  $1,45\text{-}1,5\text{т}/\text{м}^3$  тығыздыққа дейін булап, кристаллизациялауға жібереді. Бірінші және екінші кристаллизациялаған тұнбаны таза маточный ерітіндіде ерітіп, мына құрамды ерітіндіні алады:

$400\text{--}650$  г/л  $\text{KMnO}_4$ ,  $35$  г/л  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $140\text{--}160$  г/л  $\text{KOH}$ ,  $50\text{--}80$  г/л  $\text{K}_2\text{CO}_3$

$40\text{--}50$  г/л  $\text{MnO}_2$ ,

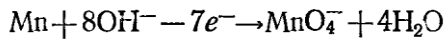
ерітіндіні тұрғаннан кейін қайта кристаллизациялауға жібереді. Пермангант кристалдарын  $80\text{-}90^\circ\text{C}$  та сүзеді. Пермангант кристалдарын ыстық ауада кептіреді. Фармакопейнді  $\text{KMnO}_4$ –кристалдарын алу үшін қосымша қайта кристалдауға жібереді. 75-суретте өндірістің принципіалды сызбанұсқасы көрсетілген.



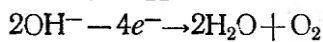
75-сурет. Өндірістің принципіалды сызбанұсқасы

### Электрхимиялық әдістің теориялық негіздері

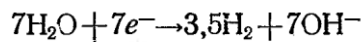
Сілтілі ортада марганецтің анодтық тотығуы  $Mn^{7+}$  дейін, төмендегі сызбанұсқа бойынша жүреді:



Сонымен қатар негізгі реакция  $OH^-$  -иондарының разрядталуынан  $O_2$  бөліну жүреді:



Катодта сутегі бөлінеді және сілті регенерирленеді:



Марганецтің анодтық еруінің екі түрлі көзқарастағы механизмі бар. Біріншісі бойынша  $MnO_4^{2-}$  және  $MnO_4^-$  бірден түзіледі, ал екіншісінде аралық тотығу дәрежесі арқылы марганецтің тотығуы. Соңғы көзқарас поляризациялық зерттеулерге негізделген, онда марганецтің анодтық еруі поляризациялық қисықтарда бірнеше потенциал сатыларында тұрақтанған.



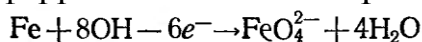
1 — 84° С; 2 — 56—57° С; 3 — 18° С

Сурет. Сілтілерде марганецтің анодтық еруінің поляризациялық қисығы ( $NaOH=400г/л$ )

Осциллографиалық зерттеулер, тіпті жоғары ток тығыздығында үшінші сатыдағы анодтық потенциалға жету аралық саты арқылы жүзеге асатыны көрсетілген. Марганецтің сатылы тотығуы сонымен қатар анодтық тұнбаны зерттегенде, олардың пассивациялану сәтінде де байқалады.

Электролиз процесіне электролит құрамы, электродтық ток тығыздығы, температура, электрод материалы әсер етеді.

Электролит құрамы электролиз процесіне орасан зор әсер етеді. Электролиттегі  $KOH$  концентрациясы анодта алғашқы түзілген  $Mn(OH)_2$  еритетіндей болу керек. Алайда,  $KOH$  жоғары концентрациясы темірді феррит ионын  $FeO_4^{2-}$  түзе еруіне әкеледі

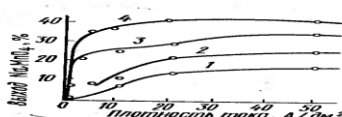


және  $\text{KMnO}_4$  –ты  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  – айналуына әкеледі. КОН қажетті концентрациясы 17-25%. Электролитке азғана мөлшерде(3-5%) натрий силикатын салса, шламда  $\text{MnO}_2$  –мөлшері төмендеп, анодтың пассивациялануының ескіруіне әкеледі.

*Температураның* жоғарлауы ток бойынша шығымды төмендетеді, ол  $\text{KMnO}_4$  ыдырауына әкеледі. Оны  $35^\circ\text{C}$  тан жоғары етпей ұстап тұру керек.

*Анодтың материалы* қалыпты электролиз процесін жүзеге асыру үшін өте маңызды фактор. Марганец кұймаларының анодтарында белгілі мөлшерде мысалы, көміртегі, кремний қоспалары болса, таза марганецке қарағанда анодтың әртектілігінен ток шығымы жоғарлайды. 77-суретте таза марганецтен және ферромарганецтен (көміртегі ~7%) жасалған анодтың мәліметтері көрсетілген. Кремний анодтан ерітіндіге кремний қышқылы түріндегі еріген формада өтеді, фосфидтер фосфаттарға, көміртектер  $\text{CO}_2$  дейін тотығады. Анодта никель болса, анодтың пассивтенуіне әкеледі, оны ~1,5% кремний қосып жояды.

Рис. 77. Зависимость выхода  $\text{NaMnO}_4$  по току от анодной плотности тока с анодом из чистого марганца и ферромарганца:  
1 — чистый марганец, анолит 60 г/л  $\text{NaOH}$ ; 2 — чистый марганец, анолит 200 г/л  $\text{NaOH}$ ; 3 — ферромарганец, анолит 60 г/л  $\text{NaOH}$ ; 4 — ферромарганец, анолит 200 г/л  $\text{NaOH}$  (по И. Г. Жеринского и И. А. Богданову)



## Электрхимиялық әдіс өндірісінің технологиясы және құрылғылардың технологиялық сызбанұсқасы

$\text{KMnO}_4$  алудың электрхимиялық әдісі анодтарды дайындаудан, электролизден, электролиз өнімдерін өңдеуден және дайын өнімді алудан, ерітіндінің каустификациясынан тұрады.

Марганец препараттарын алғандағы қауіпсіздік техникасы мен қоршаған ортаны қорғау.

Марганец препараттарымен жұмыс жасағанда адамың нерв жүйесіне зиянды марганец шаңының улылық қасиетін есе ұсау керек. Марганец рудаларын құрғақ жолмен өндегенде шаңның түзілуін жою қажет, онағы қызметкерлер респиратор қолдану қажет. Марганец рудаларын майдалауды ылғалды диірменде жасайды.

$\text{KMnO}_4$  – күшті тотықтырғыш. Көптеген органикалық қосылыстарды  $\text{KMnO}_4$  мен қыздырғанда **воспламеняются** мысалы глицирин бөлме температурасында **воспламеняются**.  $\text{KMnO}_4$  – жеңіл тотығатын заттармен әрекеттескенде жарылыс тудырады, сондықтан ондай заттармен бірге сақтауға болмайды. Марганец қосылыстарының ауадағы мүмкін болатын шекті концентрациясы  $0,3\text{мг/м}^3$  құрайды. Цехтағы шығарылатын ауада марганец шаңдарын тазалап тұратын арнайы фильтр болу керек. Еріген марганец тұздары бар ағын суды кальцинирленген содамен өңдеу қажет, сонда марганец ерімейтін марганец корбонаты түріндегі формаға айналады. Соңынан ағын судан бөліп алып, өндірістегі циклға әкеледі.

~~~

### Сұрақтар

1. Марганецтің оттекті қосылыстарын алу.



2. Марганец диоксидінің электрохимиялық өндірісі, процестің теориялық негіздері Электрохимиялық синтез реакцияларының түрлері
3. Әртүрлі электрохимиялық факторлардың электролиз процесіне әсері
4. Марганец диоксидінің сапасына электролиз жағдайының әсері
5. Марганец диоксиді өндірісінің және құрылғыларының технологиялық сызбанұсқасы
6. Жартылай электрхимиялық және электрхимиялық әдіспен перманганатты алу процесінің теориялық негіздері
7. Марганец препараттарын алғандағы қауіпсіздік техникасы мен қоршаған ортаны қорғау.

### 13-дәріс

#### Металлдар мен құймалар арқылы электрхимиялық қаптамалар алудың технологиясына кіріспе

Гальванотехника - қолданбалы электрохимияның ең ірі қатарына жататын екі негізгі бағыты қарастырады: ол гальваностегия және гальваноопластика.

Гальваностегияға - беттік заттардың әр түрлі физико-химиялық қасиеттеріне орай және коррозиядан қорғау мақсатымен электртұндыру процесі арқылы металлдарды және құймаларды қаптау жатады.

Гальваноопластикаға - әр түрлі бұйымдардың көшірмесін көбейтуге және дайындауға арналған қалың металдық тұнбаларды электршөктіру процесі жатады.

Қорғаныш, қорғаныш декоративті және арнайы қаптамаларды қолдану көптеген мәселелерді шешіп береді, олардың ішінде ерекше маңызды роль атқаратын металлдарды коррозиядан қорғау.

Металлдардың коррозиясы, яғни электрохимиялық және химиялық орта әсері халық шаруашылығына өте үлкен зиянын тигізеді. Сонымен қатар коррозиядан үлкен аварияның болуын тудырады.

Электрохимиялық немесе гальваникалық қаптамалар көптеген (немесе барлық) өндіріс салаларында коррозиядан қорғаудың ең тиімді әдісі және бөлшектің бетінің көптеген бағалы қасиеттерін алуға мүмкіндік береді. Атап айтсақ, беттік қаттылықты, тұрақтылықты жоғарлатады, отражательный способность, беттік электрөткізгіштікті, паяемосты жақсартады, сондай ақ бұйымның сыртқы түрін жақсартады.

Көптеген орыс ғалымдары осы гальванотехниканың негізін қалаған атап айтсақ, академик Б.С. Якоби(1837ж) гальванопластиканы зерттеген, В.В. Петрова, Э.Х. Ленца және т.б металлдарды қорғаудың химиялық және электрохимиялық әдістерінің негізін дамытқан. Гальваностегияның теориясы мен практикасына үлесін қосқандар: В.А. Кистяковский, Г.В. Акимов, Н.П. Федотьев, В.И. Лайнер, Н.Т. Кудрявцев, А.Т. Ваграмян және т.б.

#### Қаптамалар жайында жалпы мағұлмат

#### Қаптамаларды қондырудың тәсілдері

#### Физикалық тәсіл

Жалпы қаптамалар қондырудың тәсілдерін бірнеше топқа бөлуге болады: физикалық, химиялық және электрхимиялық. Қаптамаларды қондырудың физикалық тәсілі балқымаға (расплав), диффузияға, металдандыруға (металлизация) және вакумде конденсациялауға енгізумен жүзеге асады. Химиялық және электрхимиялық тәсілдер өзіне сәйкес электролит ортасында, бұйымның бетінде жүретін тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген. Химиялық тәсілмен қаптамаларды әртүрлі температурада сұйық, паста түрде және газ тәрізді ортада қондыруға болады. Электрхимиялық тәсіл тек қана электр өтімді ортада, сыртқы тоқ көзін қолдану нәтижесінде жүреді. Металдық қаптамаларды айтылған тәсілдердің барлығымен жүзеге асыруға болады. 1.1.- кестеде едәуір кеңірек таралған қаптамаларды қондырудың тәсілдері көрсетілген.

#### 1.1.- кесте Металдық қаптамаларды қондырудың тәсілдері

| Қондыру тәсілі    | Алюминий | Кадмий | Олово | Цинк | Хром |
|-------------------|----------|--------|-------|------|------|
| Балқымаға салу    | +        | -      | +     | +    | -    |
| Диффузия          | +        | -      | -     | +    | +    |
| Метализация       | +        | -      | -     | +    | -    |
| Вакумда тозаңдату | +        | -      | -     | +    | +    |
| Электрхимиялық    | -        | +      | +     | +    | +    |
| Химиялық          | -        | -      | +     | -    | +    |

Металл емес қаптамалар (лактар, краска, пластмассалар) көбінесе физикалық тәсілмен қондырылады. Оксидтік және фосфаттық қаптамаларды химиялық немесе электрхимиялық жолмен өңдеу арқылы алады.

Көптеген ғасырлар бойы темір бұйымға металдық қаптаманы **ыстық тәсілмен** қондырып келеді. Өзінің қарапайымдылығымен және жоғары өнімділігімен бұл тәсіл қазіргі уақытқа дейін кең қолдануда. Бұйымды дайындап болған соң азғана уақытқа металл қаптамасының балқымасына салады. Балқымадан алған соң қалыңдығы 20 дан 200мкм –ға дейінгі мықты жабысқан қабыршақ қалады. **Ыстық тәсілдің** кемшілігі –қаптама қалыңдығын басқарып отыру қиындық туғызады. Өндірістік практикада ыстық тәсілді қалайылау және мырыштауда кең қолданылады.

Бұл тәсілмен қаптаудың негізгі жағдайлары: 1) металл бұйымының беті балқытылған металмен жақсы сулану керек; 2) металл қаптамасы негізінен металда еруі қажет; 3) негізгі металдың балқу температурасы металл қаптамасының температурасынан өте жоғары болу керек. Бұл талаптарды мырыш, қалайы, алюминий металдары қанағаттандырады. Кадмийді өзінің буының улылығы жоғары болуына байланысты бұл тәсілді пайдалануға болмайды. Қорғасын болатта нашар суланады, сондықтан оған қалайының жұқа қабатын қондыруға болады, қалайыны қорғасыны бар ваннаға салуға болады. Сонда бұйымда қорғасын-қалайы құймасы түзіледі.

**Диффузиялық тәсілдің** металл балқымасына салу тәсілінен айырмашылығы қапталатын бөлшегімізге балқу температурасы төмен (қапталатын бөлшегімізге қарағанда) порошок тәрізді металмен

жанастырады. Бұл жағдайда да процесс металл негізге қаптайтын металдың диффузиялануымен жүреді. Диффузиялық тәсіл жоғары температурадағы коррозиядан қорғауда болатын бөлшектермен алюминирлеуде кең қолданыс тапты. Диффузиялық қаптама атмосфералық жағдайда тасмалдауда жоғары коррозиялық тұрақтылығымен және тегістілігімен ерекшеленеді.

**Металдау тәсілі** - әмбебап тәсілдің біріне жатады. Бұл тәсіл арнайы аппаратты-пистолетте тығыз ауаның немесе инертті газдың әсерімен металл балқымасын тозаңға айналдырумен жүзеге асады. Мұндай қаптаманы қондыру үшін арнайы пистолетті-тозаңға айналдырғыш-металлизаторлар қолданылады. Сым тәрізді электрометаллизаторлар кең қолданылады. Бұл тәсілмен балку температурасына тәуелсіз молибден, мыс, қалайы, мырыш, алюминий металдарын қондыруға болады. Металлизация тәсілінің артықшылығы - Ірі габаритті (крупногабаритті) конструкцияларда атап айтсақ – темір жол көпірлерінде, машина, вогондарда, водонапорных баков, электр жүйелерінде кең қолданылады, кемшілігі – алынған қаптамалар кеуекті болып келеді.

Өте тиімді және әмбебап тәсілдердің бірі **вакумде конденсациялау арқылы қаптамалар** алу. Бұл тәсіл металлизация тәсілі тәріздес әртүрлі материалдарда металдық қаптамалар алады. Бұл мақсатта көбінесе хром, титан, мырыш, күміс және алтын жие қолданылады. Қаптама қалыңдығы бірнеше микрометрден аспайды. Процестің механизміне келер болсақ, металл вакумде қыздырғанда партәрізді күйге өтіп, содан кейін қатты бетке конденсирленеді. Барлық өңдеу циклы 15-20мин уақытты алады.

### **Химиялық және электрхимиялық тәсіл**

Өндірісте **химиялық тәсіл** өте кең қолданылады. Бұл тәсілдің ерекшелігі процесс электр тоғын қолданбай өтеді. Химиялық тәсіл тек сыртқы ғана емес, ішкі бетінде де күрделі конфигурациялы бөлшектерде тегіс қаптамалар алуға мүмкіндік береді. Химиялық металлизация негізінен никелді және мысты қаптамалар алуда қолданылады. Қаптамалар әлсіз қышқылды және әлсіз негізді ерітінділерде жүзеге асады. Химиялық мыстандандыру пластмас металлизациясында және тағы басқа да тоқ өткізбейтін материалдарда кең қолданылады. Химиялық тәсілмен оксидтік және фосфаттық қаптамалар алуға болады. Қазіргі уақытта жаңа синтетикалық заттарға көп көңіл бөлуде, оның жалпы аты кремний органикалық қосылыстар деп аталуда. Мұндай заттарға оксидтік және фосфаттық қаптамаларды қондырғанда қаптаманың антикоррозиялық қасиетін жақсартатын гидрофобты қабыршақтар түзіледі.

Электрхимиялық тәсіл өте кең таралған және металдық, күймалы қаптамалар алуда және бұйымдарды анодтық өңдеу арқылы оксидтік қабыршақты қаптамалар алуда қолданылады. Электрхимиялық тәсілдің артықшылығы қаптаманы қажетті қалыңдықта (мысалы, бірнеше микрометрден, ондаған, тіпті жүздеген микрометрге дейін) алуға мүмкіндік береді. Алынған қаптамалардың эксплуатациялық қасиеті өте жоғары және басқа тәсілдерге қарағанда металл шығыны өте аз болады. Бұл әдіспен қаптамаларды қондыру процесін механикалауға және автоматтандыруға

мүмкіндік береді. Сонымен қатар тек күңгірт(матовый) қаптамалар емес және жылтыр (блестящий) қаптамалар алуға мүмкіндік береді. Қазіргі кездегі гальванотехниканың ең негізгі мәселесі теп-тегіс, жылтыр қаптамалар алу. Процестің механизмі электролиздің белгілі заңдарына негізделген, оны алдағы уақытта қарастырамыз. Бұл тәсілдің кемшіліктеріне келер болсақ: 1) міндетті түрде тұрақты сыртқы тоқ көзін қолдану 2) ағынды су зиян келтірмейтіндей болу қажет 3) санитарлы-гигиеналық еңбек жағдайының нашарлығы.

## **2. Классификациясы мен гальваникалық қаптамаларды қолдану салалары**

Функционалды қасиетіне байланысты қаптамаларды декоративті, қорғанышты және арнайы деп бөлуге болады. Бұлай бөлу жағдайға байланысты мысалы декоративті қаптама қорғаныш қызметін де атқарады, ал арнайы қаптама қорғаныш та және декоративті қызмет атқарады.

Негізгі декоративті қаптаманың параметрі: түсі мен фактурасы. Фактуралар күңгірт(матовый), жылтыр, тегіс және бұдыр болады.

## **3. Технологиялық операциялардың негізгі топтары**

Технологиялық процесс келесі төрт операциядан тұрады: қаптаманы қондыру алдында металл бетін дайындау, қаптаманы қондыру, қапталған бұйымның бетін өңдеу, қаптаманы тексеру.

14 - дәріс

## **Гальваникалық қаптаманы отырғызу алдында бөлшектің беттік қабатын дайындау**

### **Бөлшектің беттік қабатын дайындаудың негізгі түрлері және оның маңызы**

Сапалы гальваникалық қаптаманы алудағы басты шарт бөлшектердің беткі қабатының жағдайына сәйкес дайындық жұмыстарын жүргізу болып табылады. Қаптаманың беттік қабатпен берік ілінісуі үшін бөлшектің беттің әртүрлі ластағыш заттардан толық тазалау қажет. Беттік қабаттан бөліп алуға болатын ластағыш заттар үш топқа бөлінеді:

1. Майлы ластағыштар

2. Әртүрлі тотықтар

3.Технологиялық және әртүрлі жағдайларға байланысты туындайтын ластағыштар (күм, қалыптауға арналған топырақ, әртүрлі металдардың бөлшектері).

Ластанған беттік қабатта гальваникалық қаптама түзілмейді және тұтас жабылмаған, беттік қабатпен әлсіз байланысқан күйде болады. Беттік қабат сапасыз дайындалса гальваникалық қаптаманың әсемдік, әсіресе қорғаныс-әсемдік никелдеу және хромдау секілді қасиеттері нашарлайды. Міндетті түрде қаптама жабылатын бөлшектердің беттік қабатын дайындау операциялар жүйесінде пайдаланылатын әртүрлі еріткіштер мен заттардың іздерін жойып отыру қажет. Егерде әсемдік хромдау кезінде қаптама жабылатын беттік қабаттан майсыздандыру үшін қолданылған ізбесті толығымен жоймаса, олардың қалдығы хром қабатының астынан дақ түзеді.

Тіптен мұндай ақаулар қайталама полилирлеу кезінде де жойылмайды. Сондықтан да оларды жою үшін бөлшектен хром жамылғысын кетіру керек. Сапасыз жамылғы тесігі, сызаты бар және тегіс емес беттік қабатқа отырғызғаннан да пайда болады. Көптеген жағдайда мұндай ақауларды механикалық өңдеу арқылы жоюға болады. Неғұрлым қаптама отырғызылатын беттік қабат тегіс болған сайын оның сапасыда арта түседі. Бірақта бөлшектерді жуғанда егерде ондағы тесіктер, сызаттар терең болған сайын механикалық өңдеу мұндай ақаулардан құтылуға мүмкіндік бермейді.

Егерде гальваникалық қаптаманы осындай бөлшектерге отырғызса олардағы тесіктер мен сызаттарға химиялық еріткіштер еніп, біраз уақыттан кейін беттік қабатта коррозия өнімдері пайда болып, қаптама қопарылып, бөлектене бастайды. Мұндай құбылыстар бөлшектерді циандық электролиттерде кадмилеу және цинктеу кезінде жиі байқалады.

Өндірісте конструктивті материалдар ретінде кеңінен қолданылатын алюминий, кадмий, титан қорытпалары, коррозияға берік қалайы, молибден, вольфрам секілді материалдардың беттік қабатында қалыпты жағдайда тотық қабықшалары оңай түзілетіндіктен, мұндай материалдардың беттік қабатына гальваникалық қаптаманы отырғызу түзілген тотық қабықшаларынан айырылғаннан кейін ғана мүмкін болады. Сондықтанда әрбір металдың және қорытпаның беттік қабатын алдын-ала дайындау қажет. Гальваникалық қаптаманы отырғызу алдында бөлшектің беттік қабатын дайындаудың үш түрі белгілі.

- механикалық дайындық
- химиялық дайындық
- электрохимиялық дайындық

Механикалық дайындық беттік қабаттың кедір-бұдырлығын азайтады, сондай-ақ кейбір кемшіліктерді (сызаттар, коррозия өнімдері) жояды. Және беттік қабатқа металдық жылтырлық береді. Кейбір жағдайда арнайы механикалық өңдеу көмегімен **матирлеу** - тегіс жылтыр емес беттік қабат жасау жүргізіледі. Сонымен қатар механикалық дайындыққа - шлифтеу(ыспалау), жылтыратып өңдеу (полилирование), гидроабразивті өңдеу жатады.

15 - дәріс

### **Электролиттің таралту қабілеті**

#### **Электролитте тоқтың таралуы**

Қаптамаларға қойылатын талаптардың біріне олардың тегістігі жатады. Электротұндыруға қарағанда напылением немесе химиялық әдіспен қаптаманы балқымада қондыру мұндай талаптарды жеңілдете түседі. Электрохимиялық қаптаманы алу жағдайы неғұрлым қиынырақ және де ол алдымен тоқтың бөлшектің беттік қабатында таралуына байланысты. Егерде катод пен анодтың беткі қабаты бірдей және олар қатаң түрде параллельді орналасса, онда тұндырылатын қаптаманың қалыңдығы катодтың бүкіл бетінде бірдей болуы тиіс деп саналады. Бірақ бұл көзқарас қате, себебі беттің қырлары мен бұрыштарында тұндырылу неғұрлым интенсивті жүреді.

Бұған мысал ретінде ток тығыздығы  $22 \text{ А/дм}^2$  болғандағы универсалды электролиттерден хромды тұндыруды алуға болады. Қырлары мен бұрыштарындағы қабат қалыңдығына сәйкесінше есептелініп алынған ток тығыздығы үлгінің ортасынан алынған ток тығыздықтарына қарағанда бес есе артық. Яғни токтың жұмысшы тығыздығы  $22 \text{ А дм}^2$  болса, бұл мән қырлары мен бұрыштарында  $50 \text{ А/дм}^2$  жетсе, катодтың ортасында бұл мән не бәрі  $11 \text{ А/дм}^2$  тең болып шықты. Күрделі профилирленген бөлшектерде токтың бірыңғай таралауындағы, сондай – ақ қаптаманың қалыңдығындағы өзгешеліктер айқын көрінеді.

Токтың таралуына бірнеше факторлар әсер етеді. Оларды шартты түрде келесі топтарға бөлуге болады.

- электролиттің электрохимиялық параметрлері – поляризация, электроөткізгіштігі, выход по току және т.б.

- электрод пен ваннаның геометриялық формалары мен мөлшерлері, сондай-ақ олардың өзара орналасуы.

- қаптаушы металдың табиғаты және оның құрылысы, түпкі металдың беттік жағдайы.

Геометриялық факторларға тәуелді токтың таралуы Кирхгоф заңдылығына ғана бағынады. Біріншілік таралу деп аталатын бұл заңда ток неғұрлым тегіс таралады және бұл заң катод поляризациясы қатысында жүзеге аспайды. Бірақта электрохимиялық тұндыруда электрохимиялық факторлар негізгі сызықтардың қайта таралуын туғызады. Сондықтанда бұл жағдайда токтың екінші ретті таралуы жүзеге асады. Неғұрлым поляризация күшті болған сайын күш сызықтардың таралуы бірдей, ал әлсіз болған сайын сызықтар жан-жаққа тарайды. Мысалы, цианидті электролитке салынған салмағы 4-5 г металдық шарик анодтан 10-55 см қашықтықта золочения жасағанда барлық нүктелердегі қабат қалыңдығы бірдей болды. Диаметрі 0,7 мм 84 мыс сымнан тығыз оралған кабельдің әрбіреуі **станатты луження** электролитінде **оловамен** бірдей қалыңдықпен қапталды.