

А.К. Әмірбекова, Г.Н. Жылысбаева

Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан
(E-mail: gulkhan.zhylysbayeva@ayu.edu.kz)

Кальций хлоратын синтездеу

Мақалада хлораттарды электрохимиялық жолмен синтездеу әдістері келтірілген. Хлорлы кальций ерітіндісін электролиздеу арқылы натрий хлоратының өндірісі бойынша хлорат-хлорид қатынасы жоғары хлорат-хлорид кальцийлі ерітінділерін алуға болатындығы және хлораттың түзілу процесі химиялық және электрохимиялық механизммен іске асатыны қарастырылған.

Кілт сөздер: хлораттар, хлорид, дефолиант, электролиз, электролит, анод, электрод, графит, ток тығыздығы, концентрация.

Кальций хлораттары ауыл шаруашылықта дефолианттар, целлюлоза мен матаны ағарту үшін қолданылатын хлордың қос тотығын алу үшін, суды залалсыздандыру үшін, тағы басқа салаларда кеңінен қолданылады. Негізінде тауарлы хлорат-магнийлі дефолиант ретінде натрий хлораты мен магний хлоридінің балқытылған қоспасы пайдаланылады. Хлорат-кальцийлі дефолиантты ізбес сүтін хлорлау арқылы алады, ол кальций хлоратының ерітіндісі мен натрий және кальций хлоридтерінен тұрады. Қатты магний хлораты газдарды құрғату мақсатында да қолданылады [1].

Кальций және магний хлораттары ауыл шаруашылықта дефолиант және десикант ретінде қолданысқа ие. Біздің елімізде кальций және магний хлораттары мақта жинау алдында жапырақтарын алып тастау үшін және қозасын кептіру үшін пайданылады. Кальций және магний хлораттарының ылғал тартқыштығының жоғарылығы осы мақсаттарда мақтаның жанып кетуінен үрейсіз қолдануға мүмкіншілік береді. Дефолианттың кеңінен таралуына байланысты, кальций хлоратын алу жолдарын қарастырып, оның тиімді әдістерін зерттеу бүгінгі күннің өзекті мәселесі болып табылады.

Хлораттарды электрохимиялық жолмен өндіру әдістері, химиялық әдіспен алу жолдарымен салыстырғанда бірқатар артықшылықтары бар. Сондықтан қазіргі кезде көбіне электрохимиялық әдіспен алынады. 1900 ж. шамамен 17,5 мың т хлорат өндірілген, соның 65 % электрохимиялық әдіспен алынған. 1940 ж. хлораттардың әлемдік өндірісі 150 000 т деп бағаланған, соның 2/3 бөлігі калий хлораты болған, ал 1/3 натрий хлоратына тиесілі болған. 1967 ж. сілтілі жер металдар хлоратының әлемдік өндірісі 300000 тоннадан асқан, бірақ калий хлоратының өндірілуі қысқартылып, натрий хлоратының өндірілуі өскен [2].

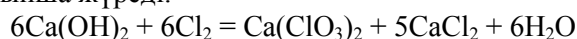
Хлораттарды электролитті әдіспен алудың өнеркәсіптік технологиясы алдыңғы 100 жылдықтың соңында құрастырылып, алғаш рет 1892 ж. Швейцарияда және 1896 ж. Францияда хлораттарды электрохимиялық әдіспен алу іске асырылды.

Кальций хлораты шамамен ерітінді түрінде тығыздығы 1,5-тен төмен емес, хлорлы натрий бойынша қаныққан, ал бөлме температурасында хлорат және кальций хлориді бойынша қанықпаған «Хлорат-хлорид кальцийлі дефолиант» деген тауарлық атпен шығарылады.

Тауарлы хлорат-хлорид кальцийлі дефолиант, иіссіз сұйық зат (аздап бұлыңғыр және боялған болуы мүмкін), құрамында болуы тиіс (г/л) [3]:

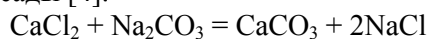
Ca(ClO₃)₂ — 428±8;
CaCl₂ — 380 жоғары емес;
NaCl — 45 жоғары емес.

Құрғақ тұзға есептегенде тұнбаға 40 г/л жоғары емес NaCl түзілу мүмкіншіліктері болады. Хлорат-хлорид кальцийлі дефолиантты темір жол цистерналарында тасымалдайды, ағызып алу жолдары төменгі жағында болуы тиіс. Кальций хлоратын ізбес сүтін хлорлау арқылы, Либих әдісі бойынша ертеден бастап сілтілі металдар өндірісінде, әсіресе калий хлоратын қолданған. Хлорлау үдерісі тізбекті реакция бойынша жүреді:



Бұл жерде 1 моль кальций хлоратына 5 моль хлоридтен келетін кальций хлораты мен хлоридінің қоспасы пайда болады. Кальций хлоратының ерітінділерін ізбес сүтін хлорлау арқылы немесе негізгі

кальций хлораты мен хлоридін бөлу арқылы концентрлеудің немесе тазартудың көптеген әдістері ұсынылған. Кальций хлораты мен хлоридінің қоспасының сулы ерітінділердегі ерігіштігінің зерттеулерінен бұл тұздарды ерітінділерден кристаллизациялау арқылы бөліп алудың өнеркәсіпте қолдануға еш пайдасы жоқ екендігін көрсетті. CaCl_2 және NaClO_3 арасында ацетонды ортада алмасу реакциясын жүргізу ұсынылды, бірақ бұл әдіс қолданысқа ие бола алмады. Кальций хлоратының концентрациясын жоғарылату үшін және хлорат: хлорид қатынасын хлорат есесіне есейту үшін тазартудың химиялық әдістері қолданылады, яғни кальцийдің жарты бөлігін сода көмегімен карбонат түрінде тұндыру арқылы жүзеге асады [4].



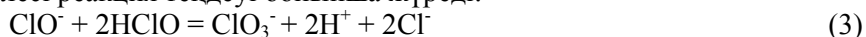
Мұндай жағдайда кальций карбонаты және натрий хлоридінің қомақты бөлігі тұнба болып түзіледі. Тұнбаны бөліп алған соң хлорат-хлорид кальцийлі дефолиант ерітіндісін алады.

Хлорлы кальций ерітіндісін электролиздеу арқылы натрий хлоратының өндірісі аналогиясы бойынша хлорат-хлорид қатынасы жоғары хлорат-хлорид кальцийлі ерітінділерін алуға болады.

Хлорлы кальций ерітінділерін хлоратқа дейін электрхимиялық тотықтыру кезінде катодта процестің жүруін қиындата түсетін гидрототықтар тұнбасы немесе кальций оксихлоридтері отырады. Бұл тұнбалардың түзілуіне кедергі жасау үшін, арнайы шаралар жасалынуы қажет: ерітіндінің рН төмендету, ұдайы араластырып тұру, электролизердағы токтың жүру бағытын ауыстырып тұру және т.б.

Электролиз өнімдері катодта — оттегі, ал анодта хлорат болып табылады. Электр тогының 18 қуатының 12-сі хлорат түзілуіне жұмсалады, тек 6-уы ғана оттегі пайда болуына жұмсалады. Осыдан ток бойынша хлорат түзілуінің теориялық шығымы 66,66 % құрайды. Бірақ электролиз процесінің жүруіне арнайы жағдай жасап, ток бойынша шығымды жоғарылатуға болады.

Хлораттың түзілу процесі химиялық және электрхимиялық механизм бойынша да іске асады. Химиялық механизм бойынша хлораттың түзілуі электролиттің көлемінде натрий гипохлоридінің тұз қышқылымен тотығуы арқылы келесі реакция теңдеуі бойынша жүреді:



Бұл реакцияны ток бойынша шығымды көбейту үшін қолданады.

Химиялық механизм арқылы хлоратты алу кезінде ток шығымы бойынша оттегі бөлінуінің шығыны жоқ болғандықтан, үрдісті химиялық механизм бойынша іске асыруға қажетті жағдай жасауға үлкен мән береді, яғни электролизді әлсіз-қышқыл ортада, жоғары температурада жүргізеді [5].

Электролиздің жүруіне кейбір дәрежеде электродтардың материалдары әсер етеді. Анодтар ретінде электролиз процесіне бастапқыда платина қолданылған. Әрі қарай магнетит, графит, қорғасын диоксидін, платинделген титан және рутений оксидтерімен қапталған титан қолданыла бастаған. Графит ең арзан материал болып табылады, электролиз процесі кезінде қатты тозуға ұшырайды, электролиз жағдайына байланысты натрий хлоратының мөлшері 8–10-нан 20–25 кг/т аралығында болады. Ең берік материал — магнетит, мұнда натрий хлоратының шығыны 2–3 кг/т құрайды. Магнетитті анодты қолдану кезінде процесті жоғары температурада жүргізуге болады, бірақ омық кедергісі үлкен болғандықтан, моншадағы кернеу жоғарылап, энергия шығынын көбейте түседі [6].

Ең жарамды анод — қорғасын магнетитін графитті анодпен салыстырғанда өте тұрақты (натрий хлоратының шығыны 0,8–1,0 кг/т құрайды), жоғары ток тығыздығында және жоғары температурада жұмыс жүргізуге тиімді. Электролиз 60 °С температурада және ток тығыздығы 1500 А/м² болғанда кернеуі — 3,4–3,6 В, ток бойынша шығымы 85–86 % құрайды. Бұл анодтар натрий хлоридінің толық өңделуіне мүмкіншілік береді және хлораттың өте қою ерітінділерін алуға болады.

Анодтарды ток өткізбейтін титанды қабаты бар қорғасын диоксидінің қабатынан алады. Соңғы кездерде анод ретінде рутений немесе кобальт оксидтерімен қапталған титан анодтарын қолдануда.

Электролиз процесінде мұндай анодтар ток бойынша хлораттың шығымы жоғары болуына, тығыздығы, температурасы жоғары, ал шығыны аз болуына септігін тигізеді. Катод материалы ретінде болатты (электродтарды монополярлы қосу кезінде), хромды болаттарды немесе хромды қабатпен қапталған болаттарды қолданады. Мұндай жағдайда электролитке хром тұздарын қосудың қажеті жоқ [6].

Хлораттың шығымына токтың анодты және көлемдік тығыздығының үлкен әсері бар. Анодтың тығыздығы жоғарылату процесінің интенсификациясына өте маңызды болып табылады, әсіресе анодтағы оттегі артық мөлшерде бөлінген кезде. Жоғары ток тығыздығын қолдану анод ретінде

қолданылатын графиттің шығынын арттырады. Мұндайда графиттің шығынын азайту үшін, графитті 15 %-дық зығыр майымен сіңіртеді. Хлораттың ток бойынша шығымына токтың көлемдік тығыздығын төмендету қолайлы әсерін тигізеді, себебі электролиттің көлемінің үлкен болуы анодқа натрий гипохлоритінің жетуін тежейді. Бұл жерде ток азайып, гипохлорит ерітінді көлемінде химиялық тотығуға ұшырайды.

Электролиз процесіне электролит температурасының маңызы зор. Температура жоғарылаған сайын хлораттың химиялық түзілуінің жылдамдығы арта түседі, бірақ бұл кезде анодтардың тозғыштығы да жоғарылайды. Графитті анодтар мен электролиз жүргізгенде электролит температурасын 40 °С ұстап тұрады, ал оксидті металдардың белсенді қабаты бар қорғасын диоксиді және титанды анодтармен жұмыс жасағанда электролизді 80 °С жүргізуге болады.

Хлораттардың өнеркәсіптік өндірісі графитті анодтар және кейбір металоксидті анодтардың қолданылуымен ұйымдастырылған. Графитті анодтардың ең маңызды кемшіліктерінің бірі — оның ток тығыздығына, ерітіндінің рН және температурасына қарай тез тозуы. Анод ток тығыздығының 0,8–1,0 кА/м² ара қашықтығында графиттің тозуы күрт жоғарылай түседі. Бұл дегеніміз 1,6 В тең критикалық потенциалынан жоғары екендігін білдіреді. Электролиздің кез келген шарттарының өзгеруі графитті анодтың потенциалының 1,6 В-тан былай оң бағытқа қарай өзгеруі анодтың тозуының күшейгенін білдіреді [7].

Графитті анодтың тозуы температура 40–50 °С-тан асқанда жоғарылай түседі. Зығыр майымен сіңірілген графитті анодтың тозуы зығыр майымен сіңірілмеген анодтармен салыстырғанда 3 есе кемиді. Тиімді жағдайда графитті электродтардың тозуы хлораттың 6–8 кг/т құрайды.

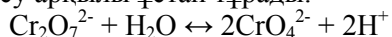
Хлорат өндірісінде қорғасын диоксидінің титанды бөлігіне электрлі отырғызылған анодтар тиімді болып табылады. Мұндай анодтардың тозуы графитті анодтардың тозуына қарағанда бірнеше есе аз және құрамындағы хлораттың мөлшері 0,8–1,0 кг/т құрайды.

Сонымен қатар платинаның жұқа қабатымен қапталған титанды анодтарда қолданылады. Ток тығыздығы анодтың материалына байланысты. Графитті анодтарда ток тығыздығы критикалық потенциалына сәйкес болуы тиіс.

Қарқынды тәртіпте хлораттың электросинтезін жүргізу, яғни, ток тығыздығы жоғары жағдайда көп тозбайтын анодтарды қолданған жағдайда мүмкін болады [8]. Ток бойынша шығымның жоғары болуы ток тығыздығы 1,5–3,5 кА/м² болғанда платиналы-титанды, қорғасын-диоксидті анодтарда да сақталады. Хлорат тек электрохимиялық реакция кезінде емес химиялық реакция кезінде де түзілетін болғандықтан, процесс тек электродты емес, көлемдік тығыздығымен де сипатталады (немесе ток концентрациясы бойынша).

Токтың көлемдік тығыздығы электролизер арқылы жүретін токтың электролит көлеміне қатынасымен түсіндіріледі. Гипохлорит пен хлорлылау қышқылының химиялық реакциясы кезінде ерітінді көлемінде көзделген өнім — хлораттың түзілуіне әкелетін болғандықтан, электролизердегі ерітіндінің ұзақ уақыт болуын қамтамасыздандыру қажет, яғни үрдісті ток тығыздығының көлемі төмен жағдайда жүргізу керек. Көбінесе ток тығыздығының көлемі 10 А/л құрайды (немесе одан жоғары).

Ерітіндінің құрамы. Электролизге жіберілетін ерітіндідегі бастапқы хлоридтің концентрациясы қатты натрий хлоратын алу мақсатында жүргізілген электролизден кейінгі ерітіндінің өңделуіне байланысты. Электролизерден шығатын ерітіндіні буландырғаннан кейін натрий хлоридінің концентрациясы 280 г/л құрайды. Сонымен қатар ерітінді құрамында қатты хлоратты бөліп алғаннан кейін қалған 40–50 г/л натрий хлораты болады және катодта гипохлорит пен хлоратты жоғалтпау үшін қосылған, тотықсыздандырудан кейін қалған бихромат 3–6 г/л болады. Электролизді ерітіндінің рН 6,0–6,8 тең болғанда жүргізеді және бұл өлшемді рН аумағында бихроматтың буферлік қасиетін қолдана отырып, тұз қышқылын қосу арқылы ұстап тұрады:



Ерітіндінің тиімді рН мәні гипохлоритпен хлорлылау қышқылының концентрациясының қатынасына тең, бұл заттар арасындағы хлорат түзу реакциясының жылдамдығы максималды болып табылады. Натрий хлоридінің концентрациясы электролиз соңында анодтың материалына байланысты болады. Графитті анодтарды қолданған кезде электролизерден шыққан ерітіндідегі хлоридтің концентрациясы оттегі бөліну кезіндегі ток мөлшері жоғарылап, анод тез тозбауы үшін 100–120 г/л төмен болмауы тиіс.

Электролиз кезінде көп тозбайтын материалдан жасалған анодтарды қолданғанда хлорид мөлшері 50 г/л-ге дейін азаю мүмкіндігі кері әсер бермейді. Хлораттың концентрациясы 350–375 г/л құрайды.

Егер хлоратты алу үшін мұздату кажет болса, бастапқы ерітіндіде 200 г/л натрий хлориді, 340 г/л натрий хлораты, 3–8 г/л бихромат кажет, электролизден кейін хлораттың мөлшері 550–600 г/л құрайды.

Электролиз жүргізуге арналған ерітіндінің температурасы анодтың материалына байланысты. Хлораттың түзілуінің химиялық реакциясының жылдамдығы температураны жоғарылатқан сайын өседі. Бірақ графитті анодтарда электролизді 40 °С жоғары температурада жүргізуге болмайды.

Аз тозғыш анодтарды қолдану температураны 70–80 °С дейін жоғарлату мүмкіншілігін тудырады. Ол дегеніміз, хлорат түзілуінің химиялық реакциясын жылдамдатады, электролизердегі кернеуді төмендетеді, электролиттегі кернеу төмендеген соң энергия шығыны азаяды және катодтағы сутектің кернеуі де төмендейді [9].

Әдебиет мәліметтерін қорытындылай келе, хлораттарды электрхимиялық жолмен өндіру әдістерді химиялық әдіспен алу жолдарымен салыстырғанда бірқатар артықшылықтарға ие болғандықтан, кальций хлоратын электрохимиялық әдіспен алу тиімді екені анықталды. Кальций хлоратын синтездеу анодтық материалға тікелей байланысты. Хлораттардың жоғарыда келтірілген жағдайларда ток бойынша шығымы графитті анодтарды қолданғанда — 83–85 %-ды және аз тозғыш анодтарды қолданғанда 94–96 %-ды құрайды. Ток бойынша хлораттың шығымы жоғары, ал шығыны аз болу үшін анод ретінде рутений немесе кобальт оксидтерімен қапталған титан электроды, ал катод ретінде хромды қабатпен қапталған болат электродын қолдану тиімді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Якименко Л.М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. — М.: Химия, 1974. — 600 с.
- 2 Искандаров Т.И., Махматхонов М.М., Рахмон-Заде, Искандарова Г.Т. Патент UZ № 1А 2009 0300. Состав для дефолиации хлопчатника // Официальный бюлль. — 2011. — № 4. — С. 9–10.
- 3 Усманов С., Закиров Б.С., Исабаев З. и др. Дефолиантный состав. Патент Республики Узбекистан № 343. 23.12.1993.
- 4 Томилова А.П. Прикладная электрохимия. — М.: Химия, 1984. — 520 с.
- 5 Кульский Л.А., Слипченко А.В., Мацкевич Е.С. Получение гипохлорита натрия на магнетитовом аноде при электролизе разбавленных растворов // Химия и технология воды. — 1988. — Т. 10, № 3. — С. 219–221.
- 6 Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. — М.: Высш. шк., 1980. — 423 с.
- 7 Слипченко А.В., Максимов В.В., Кульский Л.А. Современные малоизнашиваемые аноды и перспективы развития электрохимических технологий водоподготовки // Химия и технология воды. — 1993. — Т. 15, № 3. — С. 180–231.
- 8 Жук А.П. и др. Малоизнашивающиеся аноды и применение их в электрохимических процессах // Тезисы докл. Всесоюз. сов. — М.: ЦПНХО им. Д.И. Менделеева, 1984. — С. 26, 61–76.
- 9 Якименко Л.М., Серышев Г.А. Электрохимический синтез неорганических соединений. — М.: Химия, 1984. — 160 с.

А.К. Амирбекова, Г.Н. Жылысбаева

Синтез хлората кальция

В статье приведен электрохимический метод синтеза хлоратов. Электролизом растворов хлористого кальция можно по аналогии с производством хлората натрия получать хлорат-хлорид кальциевые растворы с высоким соотношением хлората и хлорида. Также рассмотрен процесс образования хлоратов химическим и электрохимическим механизмом.

A.K. Amirbekova, G.N. Zhylysbayeva

Synthesis of calcium chlorate

The article provides an electrochemical method for the synthesis of chlorate. Electrolytic solutions of calcium chloride, can obtain solutions with the production by analogy of sodium chlorate to calcium chlorate-chloride with a high ratio of chloride and chlorate. Also discussed the formation of chlorate chemical and electrochemical mechanisms.

References

- 1 Yakimenko L.M. *The production of chlorine, caustic soda and inorganic chlorine products*, Moscow: Khimiya, 1974, 600 p.
- 2 Iskandarov T.I., Mahmathanov M.M., Rahmon-Zade, Iskandarova G.T. *Patent UZ № 1A 2009 0300. Composition for defoliation of cotton*, Official Bull., 2011, 4. p. 9–10.
- 3 Usmanov S., Zakirov B.S., Isabaev Z. et al. *Defoliant composition*, Patent Republic of Uzbekistan № 343. 23.12.1993.
- 4 Tomilova A.P. *Applied electrochemistry*, Moscow: Khimiya, 1984, 520 p.
- 5 Kul'skiy L.A., Slipchenko A.V., Matskevich E.S. *Chemistry and technology of water*, 1988, 10, 3. p. 219–221.
- 6 Zaretskiy S.A., Suchkov V.N., Zivotinskiy P.B. *Electrochemical technology of inorganic substances and chemical current sources*, Moscow: Vysshaya shkola, 1980, 423 p.
- 7 Slipchenko A.V., Maksimov V.V., Kul'skiy L.A. *Chemistry and technology of water*, 1993, 15, 3, p. 180–231.
- 8 Zhuk A.P. et al. *Proc. rep. Union Conference*, Moscow: D.I. Mendeleev's CPNHO, 1984, p. 26, 61–76.
- 9 Yakimenko L.M., Seryshev G.A. *Electrochemical synthesis of inorganic compounds*, Moscow: Khimiya, 1984, 160 p.