

**Тукибаева А.С., Бешов А.**

**Құрамында фосфор бар қалдықтарды  
электрохимиялық әдістермен  
залалсыздандыру және оның қосылыстарын  
синтездеу**

**МОНОГРАФИЯ**

**Шымкент 2025**

УДК 541.13

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті Ғылыми кеңесі  
мәжілісінде қаралып, басылымға ұсынылған (хаттама №12, 29.05.2025ж.)

Рецензенттер:

Д.В.Сокольский атындағы жанармай,  
катализ және электрохимия  
институтының бас ғылыми қызметкері,  
х.ғ.д.,

Масенова А.Т.

А.Бектуров атындағы Химия  
институтының лаборатория меңгерушісі,  
техника ғылымдарының докторы,  
профессор

Жусипбеков Ө.Ж.

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан  
университеті, химия ғылымдарының  
кандидаты, профессор

Изтлеуов Ғ.М.

**Тукибаева А.С., Баешов А.**

**Құрамында фосфор бар қалдықтарды электрохимиялық  
әдістермен залалсыздандыру және оның қосылыстарын синтездеу.**  
Монография. –Шымкент, М.Әуезов ат.ОҚМУ, 2025. -203 б.

ISBN 978-601-7708-33-7

Бұл монографияда фосфор өндірісінің қалдығы болып табылатын фосфор шламын электрохимиялық әдістермен өңдеу және олардан пайдалы заттар алу бағытында жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері келтірілген. Одан басқа бейорганикалық қосылыстарды синтездеу кезіндегі электродты процестер жөнінде әдеби шолу жасалып, фосфордың газ түріндегі қосылыстарының бейорганикалық тұздарын синтездеудің электрохимиялық тәсілін жасауға бағытталған ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелері баяндалған. Сондай-ақ, аталған қосылыстардың тотығу-тотықсыздану процестерінің механизмі және кинетикалық заңдылықтары бойынша эксперименттік зерттеулер нәтижелері ұсынылған. Бұл монография электрохимия саласында ғылыми зерттеулермен айналысып жүрген жас ғалымдарға, магистранттар мен студенттерге көмекші құрал ретінде қолданыс таба алады.

## МАЗМҰНЫ

|                                                                                                                                                                | беті |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| КІРІСПЕ.....                                                                                                                                                   | 6    |
| 1 ФОСФОРДЫҢ ЖӘНЕ ОНЫҢ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ<br>ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ<br>ҚАСИЕТТЕРІ, ҚОЛДАНЫЛУЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ АЛУ<br>ЖОЛДАРЫ .....                        | 10   |
| 1.1 Фосфор және оның қосылыстарының физика-химиялық<br>қасиеттері және оларды алу жолдары.....                                                                 | 10   |
| 1.1.1 Элементті фосфордың электродты реакциялары.....                                                                                                          | 15   |
| 1.1.2 Фосфор және оның қосылыстарының қатысуымен жүретін<br>электродтық процестер.....                                                                         | 21   |
| 1.1.3 Құрамында фосфоры бар өндіріс қалдықтарының шығу көздері<br>мен олардың қоршаған ортаға әсері.....                                                       | 29   |
| 1.1.4 Құрамында фосфор бар өндіріс қалдықтарын залалсыздандыру<br>және олардан пайдалы заттар алудың белгілі әдістері.....                                     | 32   |
| 1.2 Фосфорлы шламның түзілуі және оған әртүрлі факторлардың<br>әсері.....                                                                                      | 34   |
| 1.2.1 Фосфор шламын өңдеудің белгілі әдістері.....                                                                                                             | 36   |
| 2 ЭЛЕМЕНТТІ ФОСФОРДЫҢ СУЛЫ ЭЛЕКТРОЛИТ<br>ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ.....                                                                        | 39   |
| 2.1 Элементті фосфордан оның бейорганикалық қосылыстарының<br>электросинтездеу.....                                                                            | 39   |
| 2.2 Элементті ақ фосфордың қышқыл ерітінділердегі анодты<br>қасиеттері.....                                                                                    | 43   |
| 2.2.1 Ақ фосфордың сулы ерітінділерде гальваностатикалық жағдайда<br>анодты тотығуы.....                                                                       | 45   |
| 2.3 Ақ фосфордың екі валентті мыс иондарымен әсерлесуі.....                                                                                                    | 51   |
| 2.3.1 Фосфорлы шламдағы элементті фосфорды анықтаудың<br>принципиалды жаңа әдісін жасау.....                                                                   | 52   |
| 2.4 Қызыл фосфордың сулы ерітінділердегі электрохимиялық<br>қасиеттері.....                                                                                    | 56   |
| 2.5 Қызыл фосфордың сулы ерітінділердегі электрохимиялық<br>қасиетін фосфор-графит композициялық электрод қолданып<br>вольтамперметриялық әдіспен зерттеу..... | 58   |
| 2.6 Бейорганикалық қосылыстарды синтездеу кезіндегі<br>электродты процестер .....                                                                              | 67   |
| 3 ФОСФОРОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ<br>ЭЛЕКТРОХИМИЯСЫ.....                                                                                                       | 71   |
| 4 ФОСФОР ШЛАМЫН ӨҢДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДАН ПАЙДАЛЫ                                                                                                                     |      |

|       |                                                                                                               |     |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|       | ЗАТТАР АЛУ.....                                                                                               | 77  |
| 4.1   | Фосфор шламындағы фосфорды натрий хлориді ерітіндісінде анодты тотықтыру.....                                 | 77  |
| 4.2   | Фосфор шламын электрохимиялық әдіспен өңдеу арқылы элементті фосфорды бөліп алу.....                          | 79  |
| 4.2.1 | Фосфор шламына титан (IV) иондарын қосу арқылы элементті фосфорды бөліп алу.....                              | 79  |
| 4.2.2 | Фосфор шламын өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы элементті фосфорды бөліп алу.....              | 81  |
| 4.3   | Фосфор шламынан электрохимиялық поляризациялау арқылы мыс фосфидін алу.....                                   | 83  |
| 5     | МЕТАЛЛ ФОСФИДТЕРІНІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ ЖОЛДАРЫ.....                            | 85  |
| 5.1   | Фосфидтердің физика-химиялық қасиеттері және халық шаруашылығында қолданылуы                                  | 85  |
| 5.1.1 | Фосфидтердің физика-химиялық қасиеттері.....                                                                  | 86  |
| 5.1.2 | Металл фосфидтерін алудың белгілі әдістері.....                                                               | 88  |
| 5.1.3 | Фосфидтердің электрохимиялық қасиеттері.....                                                                  | 89  |
| 5.1.4 | Металл фосфидтерінің халық шаруашылығында қолданылуы.....                                                     | 91  |
| 5.2   | Мыс фосфидінің сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиетін зерттеу .....                                    | 93  |
| 5.2.1 | Сулы ерітінділерде фосфор мен мыс (II) оксидінің әсерлесуі арқылы мыс фосфидін алу.....                       | 93  |
| 5.2.2 | Фосфор шламына айнымалы токпен поляризациялау кезінде мыс фосфидінің түзілуі алу.....                         | 95  |
| 5.2.3 | Фосфор шламын өңдеу кезінде түзілген мыс фосфидін флотация арқылы бөліп алу.....                              | 97  |
| 5.3   | Мыс фосфидінің қышқылды ортадағы электрохимиялық қасиеттері.....                                              | 100 |
| 5.3.1 | Мыс фосфидінің анодты және катодты қасиеттері.....                                                            | 100 |
| 5.4   | Никель және кобальт фосфидін электрохимиялық әдіспен синтездеу.....                                           | 101 |
| 5.4.1 | Никель фосфидін фосфор шламынан алу.....                                                                      | 101 |
| 5.4.2 | Кобальт фосфидін фосфор шламынан айнымалы токпен поляризациялау арқылы алу.....                               | 103 |
| 5.4.3 | Никель және кобальт фосфидінің қышқылдық ортадағы қасиетін поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттеу..... | 105 |
| 6     | ҰНТАҚТЫ НЕМЕСЕ ТҮЙІРШІКТІ ЭЛЕКТРОДТАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯДАҒЫ ҚОЛДАНЫСЫ.....              | 107 |
| 7     | ФОСФОР ӨНДІРІСІНДЕ ФОСФИН ГАЗЫНЫҢ ТҮЗІЛУІ                                                                     |     |

|       |                                                                                                                                                                       |            |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|       | <b>ЖӘНЕ ОНЫ ЗАЛАЛСЫЗДАНДЫРУДЫҢ<br/>ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ.....</b>                                                                                                  | <b>111</b> |
| 7.1   | Фосфиннің электрохимиялық қасиеттері, алынуы мен<br>қолданылуы.....                                                                                                   | 111        |
| 7.2   | Фосфиннің электрохимиялық қасиетін поляризациялық<br>қисықтар түсіру арқылы зерттеу.....                                                                              | 116        |
| 7.3   | Фосфин газын сулы ерітінділерде түйіршікті электродтарда<br>анодты поляризациялау арқылы залалсыздандыру.....                                                         | 127        |
| 7.3.1 | Фосфинді қышқыл ерітінділерде электрохимиялық тотықтыру....                                                                                                           | 127        |
| 7.3.2 | Фосфинді бейтарап орталарда анодты тотықтыру.....                                                                                                                     | 129        |
| 7.3.4 | Фосфинді сілтілі ерітінділерде анодты тотықтыру.....                                                                                                                  | 131        |
| 7.4   | Фосфиннің электрохимиялық тотығуына ерітінді құрамындағы<br>мыс (II) иондарының әсері.....                                                                            | 132        |
| 7.4.1 | Құрамында фосфині бар газдарды залалсыздандырудың<br>принципиалды технологиялық схемасы.....                                                                          | 136        |
| 8     | <b>ТЕРМИЯЛЫҚ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫН ФОСФОРДЫҢ<br/>ТОЛЫҚ ТОТЫҚПАҒАН ҚОСЫЛЫСТАРЫНАН ТАЗАРТУ.....</b>                                                                           | <b>137</b> |
| 8.1   | Фосфорлылау қышқылдың физика-химиялық қасиеттері.....                                                                                                                 | 140        |
| 8.2   | Натрий гипофосфитінің электрохимиялық қасиетін<br>поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттеу.....                                                                  | 142        |
| 8.3   | Калий гипофосфитінің күкірт қышқылының сулы ерітіндісінде<br>тотығуын гальваностатикалық жағдайда зерттеу.....                                                        | 157        |
| 8.4   | Натрий гипофосфитінің электрохимиялық қасиетін<br>гальваностатикалық әдіспен зерттеу .....                                                                            | 159        |
| 8.4.1 | Натрий гипофосфитінің нейтрал ортада (натрий сульфаты,<br>натрий хлориді ерітінділерінде) анодты тотығуы.....                                                         | 159        |
| 8.4.2 | Гипофосфит- иондарының сілтілі ортада анодты тотығуы .....                                                                                                            | 169        |
| 9     | <b>ЭЛЕКТРОХИМИЯ ҒЫЛЫМЫНЫҢ ДАМУ ТАРИХЫ<br/>ТУРАЛЫ ЖӘНЕ ӨНДІРІС МӘСЕЛЕЛЕРІ ЖӘНЕ ХАЛЫҚ<br/>ШАРУАШЫЛЫҒЫ ҚАЖЕТТЕРІН ШЕШУДЕГІ<br/>ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТӘСІЛДЕРДІҢ ОРНЫ.....</b> | <b>169</b> |
| 10    | <b>БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗДЕУ<br/>САЛАСЫНДАҒЫ ЗЕРТТЕУЛЕРДІҢ ЗАМАНАУИ<br/>ЖАҒДАЙЫ.....</b>                                                               | <b>175</b> |
|       | ҚОРЫТЫНДЫЛАР.....                                                                                                                                                     | 178        |
|       | ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ .....                                                                                                                                 | 180        |

## КІРІСПЕ

Біздің Қазақстан Республикасы өзінің өте үлкен территориясымен және ұшан теңіз байлығымен ерекшеленеді. Еліміздің сарқылмас табиғи байлығын Қазақстан халқының игілігіне жарату үшін жан-жақты ғылыми жұмыстар жүргізіп, қарапайым ұтымды технологиялар жасап, оны өндіріске ендіріп, мемлекетіміздің экономикасын биік дәрежеге көтеруіміз керек.

Айта кету керек, мемлекетіміздің жер қойнауында Д.И. Менделеевтің химиялық периодтың кестесінде бар элементтердің бәрі бар деуге болады. Түсті, сирек және қара металдар, одан басқа көмір, мұнай, көмірсутек газдары, химия өнеркәсібіне арналған шикізат - қазақ жерінің қойнауынан өндіріліп жатқан қазба байлықтардың толық емес тізімі. Міне еліміздің жерасты байлығы осындай. Осы байлықтарымызды игеріп, халықтың жағдайын жақсартып, еліміздің экономикалық жағдайын жақсартуымыз керек [1].

Жетік, озық және принципиалды жаңа технологиялар жасап, қазба байлықтарды толық және кешенді пайдалануымыз керек. Бұл технологиялар мүмкіндігінше зиянды қалдық шығармайтын, қоршаған ортаны ластамайтын қарапайым және оңай әдістерге негізделген болуы тиіс. Себебі өндірістік технологияға қойылатын талаптар осындай. Одан басқа жұмыс істеп тұрған өндірістердің қарқынын төмендетпей керісінше біртіндеп жоғарылатып отыру керек.

Кезінде Шымкент қаласында – бір, ал тараз қаласында – екі фосфор зауыттары жұмыс істеді. Бұлардың әрқайсысы әлемдегі ең үлкен зауыттар қатарына жататын. Өкінішке орай, Шымкент қаласындағы зауыт жұмысын толық тоқтатса, ол өндірістің тап-тақыр жері қалды. Ал тараз қаласындағы бір фосфор өндірісі бүгінгі күні жұмыс жасап тұр.

Осы фосфор зауыттарындағы элементті фосфор алу технологиясы – өте күрделі процестерден тұрады. Құрамында фосфор бар шикізаттан фосфорды бөліп алу өте жоғары 1400-1500°C температураларда тотықсыздандырғыш (көміртегі) және кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ) қатысында әске асырылады. Осы өндірісте элементті фосфорды алу кезінде қалдық түрінде – фосфор шламы, фосфин газы және басқа да зиянды қосылыстар түзіліп, белгілі мөлшерде экологиялық проблемалар тудырады. Электротермиялық процесс кезінде бөлінетін фосфордың 15-20% шлам түрінде қалдық түзеді [2]. Одан басқа осы термиялық процесс кезінде бір тонна фосфор өндіргенде ~2,75 кг фосфин газы ( $\text{PH}_3$ ) бөлініп шығады. Ал, құрамында өте улы және қауіпті фосфор бар – фосфор шламын, және улы фосфин газын залалсыздандыру және олардан пайдалы қосылыстар алу – бүгінгі күнге дейін толық шешімін таппай отырған проблемалардың бірі.

Құрамында фосфордың мөлшері 10%-дан жоғары болған жағдайда фосфор шламынан таза емес фосфор қышқылын алады. Ал фосфордың мөлшері төмен болғанда, оларды арнайы шлам жинағыш шұңқырларға тастап, олардың бетін барлық уақыт су қйып, бетін сумен жауып отырады.

Егер фосфор шламы сақталған шұңқырдың беті кеуіп кететін болса, шлам құрамындағы фосфор жанып, қоршаған ортаға және адамзатқа өте үлкен қауіп төндіреді.

Айта кету керек, жинақталған фосфор шламын залалсыздандыру және олардан пайдалы заттар бөліп алу проблемалары бүгінгі күнге дейін толық кешімін таппады деп айтуға болады.

Фосфордың көптеген қосылыстары, мысалы – фосфидтер, фосфаттар, және құрамында фосфор бар қорытпалар – халық шаруашылығында және техниканың әртүрлі салаларында кеңінен қолданыс тауып келеді. Олар гальванотехникада, диэлектрлерді дайындауда, есте сақтау қасиеттері – электроникада, катализатор ретінде, тіпті химиялық ток көздерін жасауда қолданылып келеді.

Мәселен, бір ғана «Қазфосфат – НДФЗ» ЖШС Жамбыл филиалында 110,0 мың тонна сары фосфор өндіру кезінде жылына 4969,36 тонна газ түріндегі заттар атмосфераға шығарылады. Фосфор кәсіпорындарында пеш газының үлестік өнімі 1 тонна фосфорға 2800-3000 м<sup>3</sup> құрайды.

Улы заттардың болуына байланысты пеш газын бағалы органикалық өнімдерді синтездеу үшін де, технологиялық отын ретінде де қолдануға болмайды [3]. Көбінесе газ барлық жерде «шамда» жағылады, бұл қоршаған ортаның қарқынды ластануына әкеледі.

Көптеген жағдайларда өндіріс қалдықтарын залалсыздандыру немесе олардан пайдалы қосылыстар алу – тотықтыру немесе тотықсыздандыру реакциялары арқылы іске асырылады, демек процестер барысында қосымша реагенттер – тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыштар қолданылады, демек реакциялық ортаға жаңадан басқа заттар енгізіледі де қосымша ластану орын алады. Ал біздің зерттеулерімізде пайдаланылатын электрохимиялық әдістерді іске асыру кезінде қосымшареагенттердің қажеті жоқ, себебі, тотығу мен тотықсыздану реакциялары анод және катодта жүреді. Сонымен қатар бұл әдістерді жүргізгенде әртүрлі әдіс-амалдарды (беттік ауданы дамыған түйіршікті электродтарды, токтың дәстүрлі емес түрлерін) пайдалану электрохимиялық реакциялардың қарқындылығын арттыра түседі, сол себептен бұл әдістердің болашағы зор деп қарастыруға болады.

Қатты және газ күйіндегі қалдықтарды залалсыздандырудың жаңа әдістерін жасап, олардан пайдалы қосылыстар алу жолдарын іздестіру қазіргі заманның өзекті мәселелерінің бірі болып табылады. Осыған орай, жүргізу жолдары аса күрделі емес әдістердің бірі – электрохимиялық әдістерді қолдану тиімді болып көрінеді. Дегенмен, электрохимиялық үдерістер гетерогенді болғандықтан, олардың жүру жылдамдығы аса жоғары емес, сол себептен оларды жүйелі түрде жан-жақты қолдану бағыты дамымаған. Әдетте электролиздің жүру жылдамдығын арттыру үшін тоқтығыздығын жоғарылатады, бірақ бұл кезде шектік ток пайда болып, анод және катод электродында қосымша реакциялар жүре бастайды да, негізгі үдерістің ток бойынша шығымы күрт төмендейді. Осы қиындықтарды жеңу мақсатында қазіргі кезде дәстүрлі жалпақ электродтардың орнына үшөлшемді

электродтық жүйелер немесе жылжымалы ток өткізгіштен құралған электродтар қолданылып жүр. Бұл электродтарды көлемді электродтар деп те атауға болады, олардың жазық электродтарға қарағанда көп артықшылықтары бар. Көлемді электродтардың бір түрі – түйіршікті электродтар болса, оларды пайдаланудың тиімділігі – электрод қабатындағы барлық түйіршіктердің бетінде электрохимиялық реакциялардың жүру мүмкіндігінің пайда болуы және соның нәтижесінде бұл электродтар беттік ауданы дамыған электродтар болып табылуы. Осындай электродтардың бетінде жүретін реакциялардың қарқындылығының артуының нәтижесінде тотығу-тотықсыздану үдерістерінің, сонымен қатар алынатын өнімдердің ток бойынша шығымы айтарлықтай артатынын біздің тәжірибелеріміз көрсетіп отыр.

Сипатталған электродтарды газ күйіндегі заттарды залалсыздандыру үшін пайдалану өте тиімді екені өнеркәсіптердің тастандылары болып табылатын күкіртсутек, күкірт диоксиді, фосфин, азот оксидтерін тотықтыру арқылы дәлелденді. Газ күйіндегі заттарды түйіршікті электродтардың қабаттары арқылы өткізу және электрод арқылы ток жіберу айтарлықтай оң нәтижебереді. Бұл кезде электрод қабатындағы әрбір түйіршік немесе әрбір бөлшек жіберілетін ток әсерінен зарядталған бөлшекке айналады, демек, олардың әрқайсысының бетінде тотықтыруға немесе тотықсыздандыруға арналған заттың молекуласы электрохимиялық реакцияға ұшырайды. Нақты нәтижелерді атап өтетін болсақ, күкіртсутекті, күкірт диоксидін анодта тотықтыру нәтижесінде сульфит-, сульфат-, тиосульфат иондары түзіледі, демек, сәйкесінше, электролиттің табиғатына байланысты күкірттің әртүрлі қосылыстарын синтездеуге болады. Бұрынғы белгілі ғылыми жұмыстарда кейбір газ күйіндегі заттардың тотығуы жалпақ электродтарда немесе поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелген.

Фосфор мен оның қосылыстарының электрохимиясы саласындағы алғашқы жұмыстар XIX ғасырдың екінші жартысынан басталған.

Алайда, жұмыстардың басым көпшілігі соңғы 25-30 жылдарда жүргізілді. Бұл, фосфор химиясы мен электрохимияның соңғы уақыттағы жетістіктерімен байланысты.

Жекелеп алғанда, фосфорорганикалық қосылыстар химиясы мен технологиясының жетістіктері, оларды халық шаруашылығында өсіп келе жатқан қолдану перспективалары, синтездің белгілі әдістерін жетілдіруге және жаңа әдістерін әзірлеуге назар аудартады.

Құрамында фосфор бар бірқатар бейорганикалық қосылыстарды, мысалы, фосфорлы сутекті, фосфорорганикалық мономерлерді, пестицидтерді, сондай-ақ жартылай өткізгіш материалдарды алу үшін бастапқы шикізат ретінде электрохимиялық синтездеу бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстары жүргізілген [1].

Бұл ұсынып отырған монографияда – ақ, сары және қызыл элементті фосфордың электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Бұл зерттеулер гальваностатикалық электролиз және потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы іске асырылды. Элементті фосфордың барлық

модификациялары – диэлектрик болып табылады, демек ток өткізбейді. сол себепті бұл элементтің және оның қосылыстарын зерттеуде әртүрлі принципіалды жаңа тәсілдер қолданылды. Мысалы, ұнтақты ток өткізбейтін фосфордың полярограммасын түсіну үшін өзіміз ұсынған арнайы қыспа (прижимной) және фосфор-графит композициялық электродтар қолданылды.

Фосфор шламындағы фосфорды бөліп алудың және оның әртүрлі қосылыстарын алудың әртүрлі әдістері жасалды.

Қорыта айтқанда, бұл монографияда профессор А.Баешовтың ғылыми жетекшілігімен 1980 жылдардан басталып, істеліп келе жатқан ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелері келтірілді. Одан басқа, фосфор және оның қосылыстарының электрохимиялық қасиетерін зерттеуге арналған әдебиеттерде келтірілген ғылыми мәліметтердің нәтижелерін де баяндауға тырыстық.

Біздің республикамызда ҚР ҰҒА академигі А.Баешовтың ғылыми жетекшілігімен фосфордың және оның қосылыстарының электрохимиялық қасиеттерін зерттеу бағытында жан-жақты ғылыми жұмыстар жүргізіліп келеді және осы зерттеулер нәтижесінде бірнеше кандидаттық диссертациялар қорғады. Олар:

1. Ибишев К.С. Разработка электрохимических методов извлечения фосфора из фосфоросодержащих шламов. Караганда, 1991г.

2. Сарсембаев Б. Электрохимический синтез и поведение фосфидов переходных металлов в водных растворах. Караганда, 1992.

3. Түкібаева А.С. Фосфин газы және гипофосфит- иондарын тотықтырудың электрохимиялық тәсілін жасау. Алматы, 2004.

Одан басқа, фосфордың және оның қосылыстарының электрохимиялық қасиетін зерттеу барысында бірнеше дипломдық жұмыстар мен магистрлік диссертациялар қорғалды. Ұсынылып отырған монография ҚР Ғылым комитетінің гранттық қаржыландырылатын (AP19679002) жобасы бойынша да өз жалғасын тауып орындалды. Осы жасалған жұмыстардың жаңалығы 20-дан аса патенттермен қорғалған. Осы бағыттағы ғылыми жұмыстар жалғасын табуда.

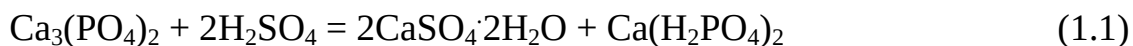
# **1 ФОСФОРДЫҢ ЖӘНЕ ОНЫҢ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ, ҚОЛДАНЫЛУЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ АЛУ ЖОЛДАРЫ**

## **1.1 Фосфор және оның қосылыстарының физика-химиялық қасиеттері және оларды алу жолдары**

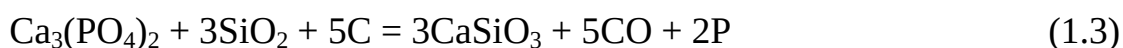
1604 ж. Х.Бранд зәрді қайта айдау барысында алғаш фосфорды алған. Фосфорды ашқаннан кейін фосфор пентаоксидін өртеудің өнімінің қасиеттері анықталды, ал 1664 ж. соңғы алынған өнімді суда ерітіп, Бойль фосфор қышқылын алды. XX ғ. Батыс Еуропа елдері фосфор туралы ғылымды қарқынды дамытуды жалғастырды, бірақ маңызды жаңалықтар басқа елдерде де, әсіресе АҚШ пен ТМД елдерінде жасалды. Фосфор химиясының барлық салаларының дамуы қарқынды жүрді, ал 1960 ж. бастап үлкен жетістіктер фосфор көміртегі қосылыстарының химиясы саласында көрсетілген [4-5].

Фосфордың жер қыртысындағы құрамы  $8 \cdot 10^{-2}$  салм % құрайды. Құрамында фосфоры бар 187 минерал белгілі. Ең көп тараған минералдар, ауылшаруашылық маңыздылығы бар – апатиттер мен фосфориттер.

Элементарлық фосфор 1771 ж. Шеелемен [5-6] ретортада, сүйек күлінен  $1000^{\circ}\text{C}$  температурасындамына реакциялар бойынша алынған:



1806 ж. Венер [1] фосфорды  $1500^{\circ}\text{C}$  барысында  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  бөліп шығару мен алуды мына реакция бойынша ұсынды:



Бұл әдіс, электр пешін қолдану барысында техникалық мүмкіншіліктерге қарағанда кеш пайдаланылды. Фосфор булары  $280,5^{\circ}\text{C}$  конденсацияланады. Бұл кезде, мөлдір кілегей тәріздес өзіне тән иісі бар зат – су астында жинап сақтайтын ақ фосфор түзіледі. Молекулаға кіретін фосфордың әрбір атомы электрондардың жалпыланбаған бір қос және тетраэдрлік құрылымын түзіп, көршілес үш атомдармен бірлік байланыс жасайды.

Фосфордың үш басты аллотропты модификациялары белгілі: ақ (немесе сары жеткіліксіз таза) қызыл және қара. Қазіргі таңда элементтің басқа да қатты формалары кездеседі;

**Элементті фосфордың физикалық қасиеттері.** Спиртте аз ериді, эфирде, бензолда, скипидарда, органикалық майларда жақсы ериді, күкіртті көміртекте, хлорлы күкіртте және үш хлорлы фосфорда өте жақсы ериді.

Күкіртті көміртегіден фосфор кубтық жүйеде әдетте ромбододекаэдрлер түрінде кристалданады. Суда фосфордың тек ізі ғана ериді, бірақ су буларында ұшып кетеді [6].

**Ақ фосфор.** Ақ фосфор – қатты кристалды зат, ауада жанады, оттегіде, көмір қышқыл газында пентаоксид түзілуімен өз бетінше тотығады. Ақ фосфор суда мүлдем ерімейді, оны су қабатының астында қауіпсіз сақтауға, ерітуге және транспорттарда болады [6].

Ақ фосфор - өте күші у; 50 мг мөлшерінде өлімге әкелуі мүмкін. Қалыпты температураларда ақ фосфор кубты формада кристалданады,  $1,82 \text{ г/см}^3$  тығыздығы бар, толтырылған түрбіде баяу сублимация әдісімен алынған  $\alpha$  - формасы әртүрлі жылтыр полиэдрлерді құрайды.  $77^\circ\text{C}$  кубты формасы  $1,88 \text{ г/см}^3$  тығыздығы бар гексагоникалыққа өтеді,  $44^\circ\text{C}$ -та балқиды,  $275^\circ\text{C}$ -та қайнайды, ауада өздігінен жанады, суда ерімейді, күкіртті көміртекте жақсы ериді, қыздырғанда қызыл фосфорға айналады, қараңғыда жарқырайды.

Ақ фосфорды жабық ыдыста ұзақ сақтағанда және қыздырғанда  $250\text{--}260^\circ\text{C}$  қарақызыл түсті ұнтақ – қызыл фосфор алынады. Алу жағдайларына байланысты қызыл фосфор аморфты немесе кристалды модификацияларда түзіледі. Қызыл фосфордың таза модификациясын күлгін фосфор (Гитторф фосфоры) деп атайды. Күлгін фосфор ерітіндісімен қорғасыннан фосфорды кристалдау барысында болат түсті жапырақтар түрінде алғаш алынған [7].

**Қара фосфор** - термодинамикалық элементтің өте тұрақты формасы. Ақ фосфорға қарағанда, қара фосфор ерімейтін полимер болып табылады, графитке ұқсайды, электр тогын өткізеді. Қара фосфор мүлдем жанбайды және будың салыстырмалы төмен қысымы бар. Қара фосфордың кристалды формалары – элементтің барлық формаларынан өте төзімді және химиялық төмен активті [8].

**Қызыл фосфор** - тығыздығы  $2,0\text{--}2,4 \text{ г/см}^3$ , еру температурасы  $585\text{--}610^\circ\text{C}$  төзімділік пен активтілігі бойынша кристалды формалар-ақ пен қара фосфордың формаларының арасындағы аралық орын алады,  $T > 260^\circ\text{C}$ -та өздігінен тұтанады, суда және күкіртті көміртекте ерімейді, улы емес.

Фосфор модификацияларының физикалық қасиеттері 1.1-кестеде келтірілген.

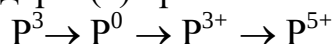
Кесте 1.1- Элементті фосфордың физикалық қасиеттері

| Фосфор | Менш, салм.<br>г/см | Балқу тем<br>п., $^\circ\text{C}$ | Қайнау<br>темп., $^\circ\text{C}$ | Тұтану<br>темп., $^\circ\text{C}$ | Субл. темп.<br>, $^\circ\text{C}$ |
|--------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Ақ     | 1,82                | 44,2                              | 275                               | -                                 | -                                 |
|        | 1,88                | -                                 | 281                               | 60                                | -                                 |
| Қызыл  | 2,3                 | 582                               | -                                 | 250                               | 423                               |
| Күлгін | 2,34                | 590                               | -                                 | -                                 | -                                 |
| Қара   | 2,69                | 1000*                             | -                                 | 400-490                           | 490                               |

Фосфордың тотығу дәрежесі 3-ден +7 дейін өзгереді; құрамында 0,5 тотығу дәрежесі бар фосфоры бар ( $P_2H$ ) фосфор қосылыстары кездеседі.

Тотығу дәрежелері 3-, 3+ және 5+ фосфор қосылыстары практикалық маңызды болып табылады. Стехиометрикалық заңға, барлық үш тотығу дәрежелерінің иондары бағынады. Ионизацияның жоғары потенциалдылығына байланысты  $P^{3+}$  және  $P^{5+}$  иондары бос күйінде кездеспейді.

Бір күйден басқа күйге ауысуына сәйкес келетін тотығу – тотықсыздану потенциалдары (в) ортаға байланысты мынаған тең болады [9]:



Қышқыл ортада +0,06 - 0,50 -0,28

Сілтілі ортада -0,89 -1,73 -1,12

Фосфор 5+ тотығу дәрежесінде өте төзімді қосылыстар түзеді.

*Химиялық қасиеттері.*

Типтік бейметалл, металдармен, оттегі, күкірт, хлормен әрекеттеседі. Фосфор (+5) және (+3) тотығу дәрежесіндегі қосылыстар түзеді[10]:



$PCl_3$ ,  $PCl_5$  – қышқылдарының хлорангидридтері, сумен әрекеттесіп  $H_3PO_3$  және  $H_3PO_4$  түзеді:



Фосфор (III) оксиді  $P_2O_3$  – ақ түсті кристалды зат, 24°С-та балқиды, 174°С-та қайнайды, қышқылдық оксидтің қасиетін көрсетеді, сумен әрекеттесіп,  $H_3PO_3$  түзеді.

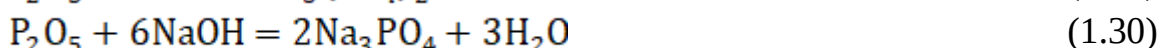
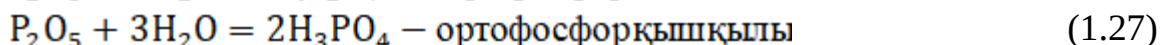
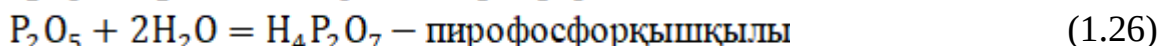
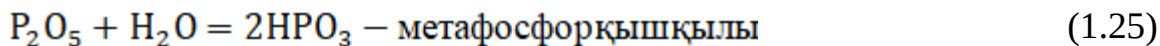
Фосфорлы қышқыл  $H_3PO_3$  – түссіз кристалл, суда жақсы ериді, 74°С-та балқиды, одан жоғары температурада ыдырайды:



Күштілігі жағынан орташа, екі негізді қышқыл,  $P_2O_5$  сияқты  $H_3PO_3$  күшті тотықсыздандырғыш.

Фосфор (V) оксиді  $P_2O_5$  – ақ гигроскопиялық (сутартқыш) ұнтақ тәрізді зат, 359°С – та буланады, жоғары қысымда ғана балқиды. Газдарды және

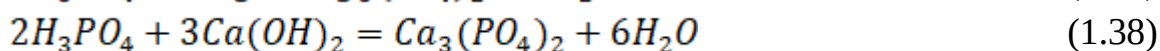
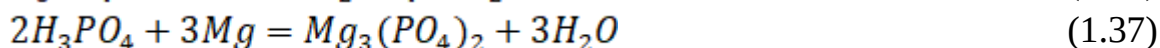
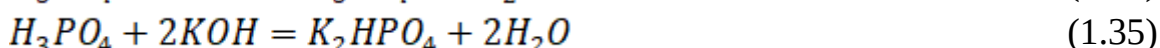
сұйықтарды құрғатқыш ретінде қолданылады, химиялық қосылыстардан суды сіңіріп алады:



**Метафосфор қышқылы  $HPO_3$**  – шыны тәрізді зат, өте улы, суда ериді, әлсіз қышқылдық қасиет көрсетеді.

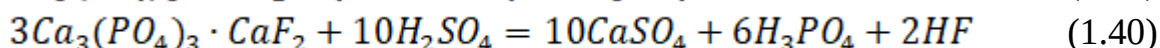
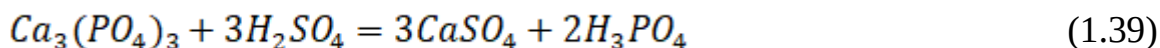
**Пирофосфор қышқылы  $H_4P_2O_7$**  – ақ түсті кристалды немесе аморфты зат, бірінші сатысы бойынша күшті қышқылдық, ал қалған сатылары бойынша әлсіз қышқылдық қасиет көрсетеді.

**Ортофосфор қышқылы  $H_3PO_4$**  (немесе фосфор қышқылы)  $43^\circ C$  – та балқитын мөлдір кристалл зат, улы емес, сумен кез келген қатынаста әрекеттеседі. Азот қышқылынан айырмашылығы тотықтырғыш қасиет көрсетпейді. Металдармен, оксидтермен, негіздермен әрекеттеседі. Үш негізді қышқыл болғандықтан үш қатар тұз түзеді: фосфаттар, гидрофосфаттар, дигидрофосфаттар.



*Алыну әдістері.*

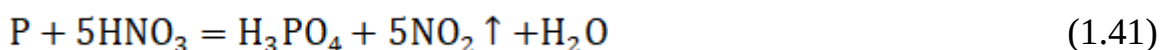
1. Фосфорит немесе апатитке күкірт қышқылымен әсер ету:



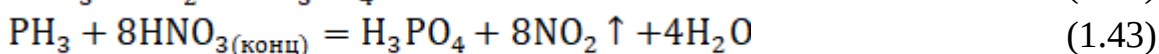
2. Фосфордың тотығуы:

а) оттегімен, әрі қарай  $P_2O_5$ -тің суда еруі арқылы

б) азот қышқылымен



**Фосфин**  $\text{PH}_3$  – сарымсақ иісі бар түссіз улы газ, ауада өздігінен тұтанады, донорлық қасиеті аммиакқа қарағанда анағұрлым әлсіз, күшті тотықсыздандырғыш, суда нашар ериді:



**Минералды тыңайтқыштар және олардың құрамы.** Минералды тыңайтқыштар – өсімдіктің қоректенуін және топырақтың құнарлығын жақсартатын заттар (1.2-кесте).

Кесте 1.2 - Фосфор тыңайтқыштары (қоректі элемент -фосфор)

|                 |                                                                  |
|-----------------|------------------------------------------------------------------|
| Жай суперфосфат | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$             |
| Қос суперфосфат | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$                             |
| Перципитат      | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                       |
| Фосфорлы ұн     | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                                     |
| Аммофос         | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ |
| Нитрофоска      | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  |

*Микротыңайтқыштар*, жоғарыда көрсетілген заттардан басқа аздаған мөлшерде Zn, Mo, Cu, Mn және т.б. элементтер кездеседі.

**Фосфор және оның қосылыстарының қолдануы.** Фосфордың өндіріс азығы ретінде қажеттілігі, алдымен фосфорлы қауіпті (Сорт, 1831 ж), содан кейін қауіпсіз (Ландсторм, 1855 ж) сіріңкелердің өндірісін пайда болуына байланысты туындады.

Термиялық фосфор қышқылын, фосфорды өртеу арқылы алу процесі, ертеден белгілі болғанына қарамастан, оның өндірісі фосфорды өңдеу әлкен өндіріс масштабына жеткеннен кейін ғана өз дамуын алды.

Термиялық фосфор қышқылының негізінде алынатын маңызды азық – синтетикалық жуғыш заттардың өндірісінде қолданылатын натрий триполифосфаты.

Термиялық фосфор қышқылының басқа тұтынушысы – минералды қоректер ретінде мал шаруашылығында кеңінен қолданылатын (табиғи) тағамды фосфаттар өндірісі. Барлық өндіріліген термиялық фосфор қышқылының шамамен 11% әр жыл сайын қажеттілігі жоғарылайтын натрий мен калийдің тағамды фосфаттарына қайта өңделеді. Термиялық фосфор қышқылының кейбір бөлігі тыңайтқыштарға қайта өңделеді.

Фосфаттар металдарды өңдеу барысында фосфаттау процесінде де қолданылады. Осы мақсатта мырыш фосфаты, темір мен марганец (мажеф) фосфаттарының қоспасы және басқа тұздар пайдаланылады. Одан басқа, фосфаттарды суды жұмсарту мақсатында, су дайындау барысында қолданады [8].

Қызыл фосфорды сіріңке өндірісін қамтамасыз ету үшін өндіреді. Бес күкіртті фосфорды ( $P_4S_{10}$ ) майларды, фармацевтикалық заттарды, пластификаторларды алуда қолданады. үшхлорлы фосфорды фосфорорганикалық қосылыстардың, инсектофунгицидтердің, БАЗ және басқаларды синтездеуде пайдаланылады [10].

**Ток көздерінде пайдалану.** Соңғы уақытта элементті фосфор батареялардағы немесе отын элементтеріндегі белсенді материал ретінде назар аударуда. Атап айтсақ, [11] еңбектің авторлары АҚШ-тың Атом энергиясы жөніндегі комиссиясының тапсырысы бойынша ақ фосфордың электрохимиялық қасиеттеріне зерттеулер жүргізген және іс жүзінде қолданылуы мүмкін үміттендіретін нәтижелер алынғанын көрсетті. «Дженерал электрик» фирмасы фосфор-литий элементіне патент алды, онда катод материалы ретінде никельден жасалған торға престелген фосфор пайдаланылады. Катодты камераны сусыз электролитпен, мысалы, ион алмасуды жеделдететін қоспалары бар (тетраалкиламмоний немесе литий перхлораты, тетрафторбораты) пропиленкарбонатпен толтырады. Анод материалы ретінде литий қолданылады. Элемент жоғары электр қозғаушы күшімен (3 В) және жоғары меншікті қуатымен ерекшеленеді (фосфор катодының теориялық меншікті сыйымдылығы бір грамм салмаққа шамамен 2,5 А-сағ құрайды, бұл күкірт электродынан 1,5 есе көп).

### **1.1.1 Элементті фосфордың электродты реакциялары**

#### **Сусыз ерітінділер мен балқытылған тұздар**

Қол жетімді әдебиеттерде фосфор мен оның сусыз ерітінділердегі қосылыстары қатысатын реакциялардың стандартты электродты потенциалдары келтірілмеген, сусыз ерітінділердегі түзілу энергиясы және басқа да ұқсас деректер бойынша мәліметтер аз [12].

[13] еңбекте 22°C температурада фосфор қышқылының келесі еріткіштерде: н-бутанолда (6,66), изобутанолда (8,53), трет-бутанолда (7,38), циклогексанолда (8,27 — 27°C температурада), ацетонда (6,72), циклогексанонда (5,72) бірінші саты бойынша диссоциация тұрақтысы (K) өлшенген.

Әдебиеттерде фосфор мен оның қосылыстарының балқытылған орталардағы термодинамикалық қасиеттері қайтымды электродты потенциалдары туралы деректер жоқ [14].

#### **Катодты процестер**

##### **Полярография және вольтамперометрия**

Ақ (сары) фосфордың органикалық орталардағы полярографиялық қасиеттері туралы алғашқы мәліметтер 1966 жылы жарияланды [15]. Сары фосфор этанолды ерітінділерде (2–3% көлемдік бензол қосылған) литий хлориді фонында полярографиялық белсенділік көрсетеді.

Осциллополярограммадағы пиктің потенциалы -1,88 - -1,90 В (сынапты электродқа салыст.) тең. Пик тогы ерітіндідегі фосфордың

концентрациясына тәуелді. Пиктің биіктігі  $(2-10) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> интервалда фосфор концентрациясына пропорционалды. Кейіннен сары фосфордың әртүрлі еріткіштердегі полярографиялық қасиеттері жіті зерттелген [12,16, 17].

Классикалық полярограммаларда сары фосфор 0,1 М этанолдағы литий хлориді ерітіндісінің фонында жартылай толқын потенциалы  $E_{1/2} = -1,7\text{В}$  (сынапты электродқа қатысты) кезінде анық байқалатын тотықсыздану толқындарын көрсетеді. Тотықсыздану толқындарының биіктігі, метанолды, этанолды ерітінділерде де,  $(1-10) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> интервалында фосфордың концентрациясына пропорционал. Толқын диффузиялық сипатқа ие. Электродты процеске қатысатын электрондардың саны, фосфордың бір атомына үшеуге (немесе бір төрт атомды молекулаға он екі) жақын. Фосфор диффузиясының коэффициенті (ерітіндінің тұтқырлығын алдын ала эксперименттік анықтай отырып Стокс-Эйнштейн теңдеуі бойынша есептелген) метанолды ерітіндіде -  $0,1161 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с, этанолды ерітіндіде -  $0,0568 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Полярографиялық қисықтың логарифмдік талдауы, фосфорды тотықсыздану процесінің қайтымсыз екенін көрсетеді.

Сондай-ақ, егер сынап тамшысын фосфор ерітіндісінде бірнеше минут ұстаған соң, оны құрамында фосфор жоқ ерітіндіге ауыстырып, тез арада потенциал берсе, фосфордың тотықсыздануына тән пик пайда болады, яғни фосфор сынаптың ілініп тұрған тамшысында пик береді, бұл фосфордың сынаппен хемисорбциялық қосылыс түзетінін көрсетеді.

Апротонды еріткіштер - ацетонитрил және диметилформамидтегі (3% көлем бензолға дейін қоспаларымен) полярографиялық зерттеулер, фосфор тетрабутиламмоний перхлораты фонында жартылай толқын потенциалдары сәйкесінше -1,73 В және -1,55 В (сынап түбіне қатысты) тотықсызданудың айқын толқындарын беретіндігін көрсетті.

Толқындардың биіктігі  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>-ден  $20 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> дейінгі шектерде концентрацияға пропорционалды, толқындар диффузиялық сипатқа ие. Диффузия коэффициенті ацетонитрилде  $0,2 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с, диметилформамидте -  $0,86 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с тең. Концентрациялардың  $(1-6) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> аралығында төртатомды фосфор молекуласына жұмсалатын электрондардың саны 2-ге тең, ал концентрация  $(6-20) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> аралығында 1,5-ке дейін азаяды және температураның 25°C-тан 80°C-қа дейін өзгеруіне тәуелсіз.

Логарифмдік талдау электродты процестің қайтымсыз екенін көрсетеді [16]. Ерітіндіге фенол, бензой немесе сірке қышқылын қосқан кезде фосфор толқындары ұлғаяды (электрондар саны 12-ге дейін өседі).

[17] еңбекте 1200 °C және 35-40 кбар қысымда қызыл фосфорды престеп дайындалған - қара фосфордан жасалған электродтардың электрохимиялық қасиеттері зерттелген.

Күкірт қышқылы, натрий сульфаты және калий гидроксиді ерітінділерінде қара фосфордан жасалған электродтардың катодты поляризациялық қисықтары түсірілген. Қара фосфорды сутегі бөлінуінің аса

кернеулігі төмен материалдарға жатқызу керек екендігі көрсетілді. Қышқылды ортада, ток тығыздығы  $1 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> және 0,681 және 0,140 –  $6 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> кезінде Тафель теңдеуіндегі «а» және «в» константалары сәйкесінше 0,104 және 0,032 тең.

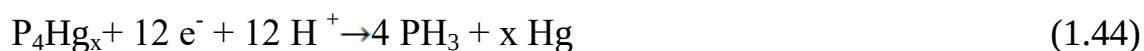
Полярография әдісімен фосфордың (Р°) тотықсыздану процесі зерттелді [18]. Платинадағы тотықсыздану реакциясына қатысатын электрондардың саны фосфордың бір атомына үшеу келеді (1.3-кесте).

Кесте 1.3 - Элементті фосфордың катодтағы полярографиялық және вольтамперометриялық сипаттамалары

| Зат         | Молекулаға қатысатын электрондар саны | Полярография шарттары                                                           | Электрод        | Полярография техникасы                 | Потенциал Е, В (сынап электродаға қатысты) | Ескерту                                                                                                                                                                       |
|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ақ фосфор   | 12                                    | Этанол 0,1 М LiCl                                                               | Сынапты тамшылы | тұрақты ток полярографиясы             | -1,7                                       | Қайтымсыз                                                                                                                                                                     |
| Ақ фосфор   | 12                                    | Метанол 0,1 М LiCl                                                              | Сынапты тамшылы | тұрақты ток полярографиясы             | -1,5 қаныққан КЭ қат.                      | Қайтымсыз                                                                                                                                                                     |
| Ақ фосфор   | 2,1-1,5                               | Диметилформамид (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> | Сынапты тамшылы | тұрақты ток полярографиясы             | -1,55                                      | Қайтымсыз                                                                                                                                                                     |
| Ақ фосфор   | 2,0-1,2                               | Ацетонитрил (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>     | Сынапты тамшылы | тұрақты ток полярографиясы             | -1,73                                      | Қайтымсыз                                                                                                                                                                     |
| Ақ фосфор   | 12-4                                  | Этанол 0,1М LiCl                                                                | сынапты тамшылы | Осциллополярография                    | -1,88                                      | Қайтымсыз                                                                                                                                                                     |
| Қара фосфор | -                                     | Күкірт қышқылы                                                                  | Қара фосфор     | Поляризациялық кинетикасының механизмі | -                                          | Тафель теңдеуінің константасы<br>а = 0,104<br>в = 0,032<br>$1 \times 10^{-4}$ А/см <sup>2</sup> дейін<br>а = 0,681<br>в = 0,140<br>$6 \times 10^{-4}$ А/см <sup>2</sup> дейін |
| Фосфор      | 12                                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,1 0,1М LiCl                                  | Pt              | Жинақтаумен жүргізілетін полярография  | -                                          | -                                                                                                                                                                             |

**Фосфордың тотықсыздану механизмі мен кинетикасы.** Ақ фосфорды катодты тотықсыздандыру алғаш рет [15, 16] еңбектерде зерттелген.

Авторлар ерітінділерде ақ (сары) фосфор сынаппен өзара әрекеттесіп, соңғысының бетінде құрамында сынаппен фосфор бар қара шөгінді түзетінін байқаған. Ауада сақтау кезінде тұнба сынапты бөледі, әдебиетте сипатталған сынап фосфидіне ұқсас, концентрлі азот қышқылында ериді [19]. Түзілген қосылыстың элементтік талдауы, фосфордың сынаппен белгілі бір қосылысы жоқ екенін көрсетеді, мұндай заттың рентгенограммасы көзге көрінетін кристалды құрылымды көрсетпейді. [15] еңбектің авторлары фосфордың электрохимиялық тотықсыздануының бірінші сатысы, күкірттің электрототықсыздану кезінде сынап сульфидінің пайда болуына ұқсас сынап немесе сынап-фосфор қорытпасының беткі қабатымен өзара әрекеттесу болып табылады деген қорытындыға келді. Мұндай қосылыстың пайда болуын авторлар аспалы сынап тамшысына зерттеу жүргізу арқылы растады. Протогенді ортада тамшылайтын сынап электродында фосфорды электрототықсыздануыкелесі механизммен реттеледі: фосфор молекуласы ( $P_4$ ) катод бетіне қарай жылжи отырып, оның бетінде сынап фосфидін немесе  $P_4Hg_x$ , фосфор-сынап құймасын түзе отырып, хемисорбцияланады, фосфорлы сутекті түзе отырып, он екі электронды қосады.



Мұндай механизм, жалпы алғанда, препаративтік тәжірибелерде сынап катодында фосфорды қалпына келтіру кезінде фосфорлы сутегінің жоғары шыға алу мүмкіндігі туралы қолда бар әдеби деректермен үйлеседі. Алайда, фосфинге қарағанда молекулада (фосфор атомында) сутегі атомдары аз болатын фосфор гидридтері аралық түрде, мысалы, қорғасын катодында пайда болуы мүмкін [20]. Катодты процестің табиғатын анықтау үшін [21], апротонды еріткіштердегі кейбір органикалық заттардың (стирол, бромды нонил, бутадиен) қатысуымен сары фосфордың полярограммалары алынды. Стирол, бромды нонил, бутадиен концентрацияларының артуы, фосфор толқынының биіктігіне әсер етпейді, ал фосфор концентрациясының ұлғаюы олардың тұрақты концентрациясы кезінде осы заттар толқынының биіктігін күрт төмендетеді.

Осы бақылаулардың негізінде және апротонды еріткіштердегі фосфор молекуласына электрондардың саны бірден екіге дейін ауытқуын ескере отырып, фосфордың тотықсыздануының келесі механизмін болжауға болады.

Фосфордың жеткілікті жоғары концентрациясы кезінде тотықсыздану схема бойынша бір электронның қосылуымен өтеді:



Анион-радикалдың түзілуімен, ал анағұрлым сұйытылған ерітінділерде — екі электрон қосылып, бианионның түзілуімен жүреді:



Электрототықсызданудың бастапқы сатысы, аралық хемисорбциялық комплекс  $P_4Hg_x$  түзілуімен басталады. Қанықпаған органикалық қосылыстар мен галоидтық алкилдердің фосфордытотықсыздануына әсерінің сипаты, катодта түзілетін ион-радикалдар немесе бианиондар электрод маңы қабатта органикалық қосылыстармен әрекеттесетінін және элементі фосфордың олармен әрекеттеспейтінін көрсетеді.

**Анодты процестер. Вольтамперометрия.** Сулы ортада ақ (сары) фосфордың ыдырау реакциясының өздігінен жүру мүмкіндігі, фосфор электродының өздігінен электрохимиялық белсенді өнімдерді түзу арқылы коррозиялануы (еруі) мүмкін екенін білдіреді [12]. Бұдан басқа, фосфор тоқты нашар өткізеді және суда ерімейді, сондықтан электродтың кәдімгі формасын жасау (дайындау) қиын.

Фосфор электроды қатты немесе сұйық фосфор сіңірілген матрицадан тұрады. Барлық таралған жүйелерден тек амальгамді күміс немесе графит ұнтағы ғана матрицалар үшін қолайлы болып анықталды. Салыстыру электроды ретінде сілтілі электролиттер үшін тотығу электроды немесе бейтарап және қышқыл ерітінділер үшін каломельді электрод пайдаланылды. Фосфорлы электродтың потенциалы катодты вольтметрмен өлшенді және потенциометрмен тіркелді. Фосфор электродының потенциалдары 1.4-кестеде келтірілген.

Кесте 1.4–Фосфордың анодты вольтамперометриясы

| Электрод түрі      | t°C | Электролит                                                       | Концентрация, моль/дм <sup>3</sup> | Тотығу потенциалы (стандартты сутегі электродына қатысты) |
|--------------------|-----|------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1                  | 2   | 3                                                                | 4                                  | 5                                                         |
| Матрица            | 60  | Натрий гидроксиді                                                | 10,0                               | 1,08                                                      |
| Фосфор-күміс-сынап | 60  | Натрий гидроксиді                                                | 1,0                                | 0,190                                                     |
| Фосфор-күміс-сынап | 40  | Натрий гидроксиді                                                | 10,                                | 1,07                                                      |
| Фосфор-күміс-сынап | 40  | Натрий гидроксиді                                                | 1,02                               | 0,89                                                      |
| Фосфор-күміс-сынап | 40  | Натрий гидроксиді                                                | 0,10                               | 0,83                                                      |
| Фосфор-күміс-сынап | 40  | Натрий гидроксиді                                                | 0,01                               | 0,50                                                      |
| Фосфор-күміс-сынап | 40  | Натрий сульфаты                                                  | 0,5                                | 0,30 (pH 5,5)                                             |
| Фосфор-күміс-сынап | 40  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,5; 0,005                         | 0,18                                                      |
| Фосфор-күміс-сынап | 40  | Күкірт қышқылы                                                   | 0,05                               | 0,13                                                      |

## 1.4 - кестенің жалғасы

| 1                  | 2  | 3                         | 4             | 5    |
|--------------------|----|---------------------------|---------------|------|
| Фосфор-күміс-сынап | 40 | Күкірт қышқылы            | 0,49          | 0,08 |
| Фосфор-күміс-сынап | 40 | Күкірт қышқылы            | 4,95          | 0,00 |
| Фосфор-графит      | 40 | Натрий гидроксиді         | 1,02          | 0,89 |
| Фосфор-графит      | 40 | Күкірт қышқылы            | 0,49          | 0,04 |
| Фосфин-күміс-сынап | 60 | Натрий гидроксиді+ фосфин | 9,99 қаныққан | 1,12 |
| Фосфин-күміс-сынап | 40 | Натрий гидроксиді+ фосфин | 1,0; 0,0024   | 0,94 |
| Фосфин-күміс-сынап | 40 | Күкірт қышқылы+ фосфин    | 0,49; 0,0016  | 0,11 |

Сілтілі және қышқылды ерітінділерде сары фосфор айқын тотығуы толқындарын көрсетеді, бұл кезде тотығу потенциалдары сілтілі ерітінділерде күміс-амальгаммен де, графитті матрицамен де бірдей, бірақ бейтарап және қышқылды ерітінділерде айтарлықтай ерекшеленеді.

Кулонометриялық өлшеулер қышқыл және бейтарап ортада фосфор фосфорлы және фосфор қышқылдарға дейін (ток тығыздығы  $0,01 \text{ А/см}^2$  дейін болғанда) тотығатындығын көрсетті. Сілтілі ерітінділерде реакция фосфиннің тотығуымен күрделенеді. Фосфор электродының потенциалы электролиттің рН өзгеруімен сызықтық түрде өзгереді, бірақ гипофосфит-немесе фосфит концентрациясымен өзгермейді [12].

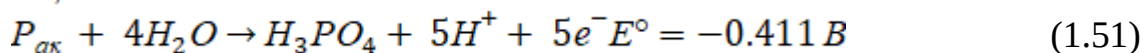
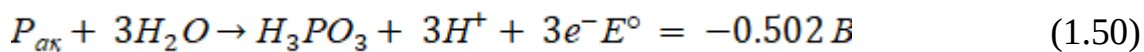
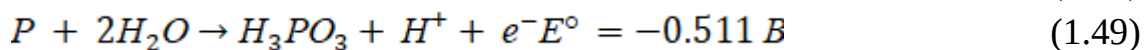
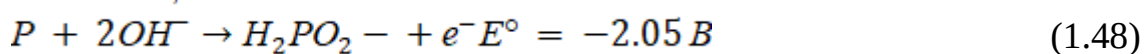
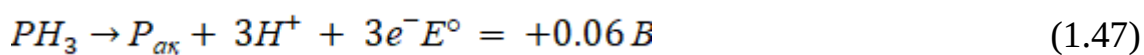
Фосфордың қасиеттері [18] адсорбциялық концентрацияланған полярографияда және сынап тамшылы, сынап қабықты және платина электродтары бар абсолюттік этанолдағы литий хлоридінің децимолярлық ерітіндісі фонында электроеруі жолымен зерттелді. Адсорбция дәрежесінің концентрацияға тәуелділігі адсорбциялық изотермамен қанағаттанарлық түрде сипатталады.

Қазіргі уақытта эксперименттік мәліметтер фосфордың тотығуының электродтық реакцияларының нақты механизмін ұсынуға мүмкіндік бермейді. Авторлар фосфордың анодты тотығуын зерттеу кезінде маңызды ерекшелікті атап өтеді [12]: фосфорлы матрицаны сулы ерітіндіге батыру кезінде белгіленетін потенциал фосфордың әртүрлі қышқылдарына дейін тотығу реакциясы үшін есептелген тиісті потенциалдан едәуір төмен. Бұл фосфордың аралық қосылыстарға дейін тотығуына немесе сілтілі ерітіндіде фосфиннің тотығуына байланысты болуы мүмкін.

### 1.1.2 Фосфор және оның қосылыстарының қатысуымен жүретін электродтық процестер

Элементті фосфор негізінде құрамында фосфоры бар қосылыстарды синтездеу өте маңызға ие, себебі, фосфор хлоридтерін пайдаланатын классикалық тәсілдермен салыстырғанда өндіріс қалдықтарын айтарлықтай төмендетуге мүмкіндік береді. 1993 жылы Дорфман қызметкерлерімен жариялаған шолуында құрамында фосфоры бар қосылыстарды элементті фосфордан химиялық тәсілмен синтездеу туралы мәліметтер келтірілген, бірақ ол жұмыста электрохимиялық тәсілдер қарастырылмаған, дегенмен соңғы онжылдықта осы бағыттың перспективтілігін көрсететін жұмыстардың айтарлықтай саны жарияланған болатын. Фосфордың анодты да, катоды да процестерде электрохимиялық белсенділік көрсететіндігі анықталған. Бұл, жұмсақ жағдайларда бір сатыда құрамында фосфоры бар қосылыстарды алуға мүмкіндік береді. Электрохимиялық тәсілдер фосфорлы қышқыл эфирлерінің әртүрлі туындыларын алуда сәтті қолданылуда. Дегенмен де, көптеген жағдайларда жүретін электродты процестердің механизмі жіті анық болмайды, электрохимиялық процестердің синтетикалық мүмкіндіктері белгілі.

Фосфор мен оның қосылыстарының химиялық қасиеттерін зерттеуде электрохимиялық әдістер бұрындары аз қолданылған. Табиғатта фосфор (P4) таза күйінде табылмайды. Периодтық жүйенің үшінші периодында орналасқан фосфордың тотығу және тотықсыздану реакцияларына қатысу қабілеті тең. Фосфор электрохимиялық зерттеулер үшін өте қызықты объект болып табылады, себебі ол сулы ерітінділерде төменде көрсетілген реакцияларға сәйкес тотығу және тотықсыздану процестеріне қатыса алады [19]:



Фосфордың бірнеше аллотропиялық түрі белгілі [5]: ақ (сары) кристалды фосфор - ( $\alpha$ - және  $\beta$ -пішін), қызыл кристалды және аморфты, қара кристалды.

Ең тұрақты аллотроптық түрі — қызыл фосфор, алайда стандартты күй ретінде ақ фосфор алынған.

Әдебиеттерде фосфор мен оның қосылыстарының қатысуымен қайтымды гальваникалық элементтерді алу туралы және электродты тепе-

теңдікті эксперименттік зерттеулерден электродты потенциалдарды өлшеу мүмкіндігі туралы мәліметтер табылмаған.

Фосфор қатысатын жүйелерде тепе-теңдік өте баяу орнайды. Әдебиеттерде  $P^{3-} - P^0$ ,  $P^0 - P^{3+}$ ,  $P^{3+} - P^{5+}$  жүйелері үшін  $E^\circ$  [20] стандартты электродтық потенциалдары келтірілген.

Бірқатар электродты реакциялар үшін  $E^\circ$  шамаларын бірінші жүйелі есептеуді Латимер жасаған [21]. Көптеген электродты реакциялар үшін  $E^\circ$  шамаларын Пурбэ есептеген [22].

Өртүрлі заттардың термодинамикалық шамаларының кең ауқымды жинағын М.Х. және М.Л. Карапетьянц[23], ал -  $E^\circ$  шамалары және олардың температуралық коэффициенттерін  $dE/dT$  Милаццо [24] жасаған.

Басқа авторлар келтірген түзілу энергиясының  $E^\circ$  мәні бірнешедең 50 мВ дейін өзгешеленеді [20].

Стандартты потенциалдардың мәндері 1.5-кестеде келтірілген.

Кесте 1.5 – Сулы ерітінділердегі стандартты потенциалдар [9,14]

| №<br>п/п             | Электродты реакция                                        | Стандартты<br>потенциал $E^\circ$ , В<br>(қ.с. э.<br>салыстырмалы) | Изотермиялық<br>ағдайда температуралық<br>коэффициент<br>$dE/dT$ , мВ/град |
|----------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 1                    | 2                                                         | 3                                                                  | 4                                                                          |
| Қышқылды ерітінділер |                                                           |                                                                    |                                                                            |
| 1.                   | $4P_{кр} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow P_4H_2$                | -0,633                                                             | -                                                                          |
| 2.                   | $4P_6 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow P_4H_2$                   | -0,347                                                             | -                                                                          |
| 3.                   | $P_4H_2 + 10H^+ + 10e^- \rightarrow 4PH_3$                | -0,006                                                             | -                                                                          |
| 4.                   | $P_{кр} + 3H^+ + 3e^- \rightarrow PH_3$                   | -0,111                                                             | -                                                                          |
| 5.                   | $P_6 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow PH_3$                      | -0,063                                                             | -0,14                                                                      |
| 6.                   | $P_4H_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2P_2H_4$                | -0,014                                                             | -                                                                          |
| 7.                   | $2P_{кр} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow P_2H_4$                | -0,169                                                             | -                                                                          |
| 8.                   | $2P_6 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow P_2H_4$                   | -0,100                                                             | -                                                                          |
| 9.                   | $P_2H_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2PH_3$                  | +0,006                                                             | -                                                                          |
| 10.                  | $4H_3PO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow P_4H_2 + 8H_2O$       | -0,455                                                             | -                                                                          |
| 11.                  | $4H_2PO_2 + 10H^+ + 6e^- \rightarrow P_4H_2 + 8H_2O$      | -0,376                                                             | -                                                                          |
| 12.                  | $4H_3PO_3 + 14H^+ + 14e^- \rightarrow P_4H_2 + 12H_2O$    | -0,480                                                             | -                                                                          |
| 13.                  | $4H_2PO_3^- + 18H^+ + 14e^- \rightarrow P_4H_2 + 12H_2O$  | -0,450                                                             | -                                                                          |
| 14.                  | $4HPO_3^{2-} + 22H^+ + 14e^- \rightarrow P_4H_2 + 12H_2O$ | -0,346                                                             | -                                                                          |
| 15.                  | $4H_3PO_4 + 22H^+ + 22e^- \rightarrow P_4H_2 + 16H_2O$    | -0,406                                                             | -                                                                          |
| 16.                  | $4H_2PO_4 + 26H^+ + 22e^- \rightarrow P_4H_2 + 16H_2O$    | -0,383                                                             | -                                                                          |
| 17.                  | $4HPO_4^{2-} + 3OH^- + 22e^- \rightarrow P_4H_2 + 16H_2O$ | -0,305                                                             | -                                                                          |
| 18.                  | $4PO_4^{3-} + 34H^+ + 22e^- \rightarrow P_4H_2 + 16H_2O$  | -0,176                                                             | -                                                                          |
| 19.                  | $H_3PO_2 + H^+ + e^- \rightarrow P_{кр} + 2H_2O$          | -0,365                                                             | -                                                                          |
| 20.                  | $H_3PO_2 + H^+ + e^- \rightarrow P_6 + 2H_2O$             | -0,508                                                             | -0,42                                                                      |

|     |                                                                                                                |        |       |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
| 21. | $\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{P}_{\text{кр.}} + 2\text{H}_2\text{O}$   | -0,248 | -     |
| 22. | $\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{P}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$              | -0,391 | -     |
| 23. | $\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{P}_{\text{кр.}} + 3\text{H}_2\text{O}$    | -0,454 | -     |
| 24. | $\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$               | -0,502 | -     |
| 25. | $\text{H}_2\text{PO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{P}_{\text{кр.}} + 3\text{H}_2\text{O}$  | -0,419 | -     |
| 26. | $\text{H}_2\text{PO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$             | -0,467 | -     |
| 27. | $\text{HPO}_3^{2-} + 5\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{P}_{\text{кр.}} + 3\text{H}_2\text{O}$        | -0,298 | -     |
| 28. | $\text{HPO}_3^{2-} + 5\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$                   | -0,346 | -     |
| 29. | $\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}_{\text{кр.}} + 4\text{H}_2\text{O}$    | -0,383 | -     |
| 30. | $\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$               | -0,411 | -     |
| 31. | $\text{H}_2\text{PO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}_{\text{кр.}} + 4\text{H}_2\text{O}$  | -0,358 | -     |
| 32. | $\text{H}_2\text{PO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$             | -0,386 | -     |
| 33. | $\text{HPO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}_{\text{кр.}} + 4\text{H}_2\text{O}$        | -0,288 | -     |
| 34. | $\text{HPO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$                   | -0,316 | -     |
| 35. | $\text{PO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}_{\text{кр.}} + 4\text{H}_2\text{O}$         | -0,128 | -     |
| 36. | $\text{PO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$                    | -0,156 | -     |
| 37. | $\text{H}_3\text{PO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$              | -0,174 | -     |
| 38. | $\text{H}_3\text{PO}_2^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$            | -0,145 | -     |
| 39. | $\text{H}_3\text{PO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$              | -0,282 | -     |
| 40. | $\text{H}_2\text{PO}_3^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$            | -0,265 | -     |
| 41. | $\text{HPO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$                  | -0,205 | -     |
| 42. | $\text{H}_3\text{PO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$              | -0,281 | -     |
| 43. | $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$         | -0,265 | -     |
| 44. | $\text{HPO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$                 | -0,212 | -     |
| 45. | $\text{PO}_4^{3-} + 11\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$                  | -0,123 | -     |
| 46. | $\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$     | -0,499 | -0,36 |
| 47. | $\text{H}_2\text{PO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   | -0,446 | -     |
| 48. | $\text{HPO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$       | -0,504 | -     |
| 49. | $\text{HPO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$       | -0,323 | -     |
| 50. | $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_3$                | +0,380 | -     |
| 51. | $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{PO}_3^-$                            | +0,275 | -     |
| 52. | $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6^- + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{PO}_3^-$             | +0,340 | -     |
| 53. | $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{PO}_3^-$         | +0,423 | -     |
| 54. | $2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HPO}_3^{2-}$                            | -0,061 | -     |
| 55. | $\text{HP}_2\text{O}_6^{3-} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HPO}_3^{2-}$                         | +0,275 | -     |
| 56. | $\text{P}_2\text{O}_6^{4-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HPO}_3^{2-}$                         | +0,570 | -     |
| 57. | $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$     | -0,276 | -0,36 |
| 58. | $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$    | -0,329 | -     |
| 59. | $\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ | -0,260 | -     |
| 60. | $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$        | -0,447 | -     |
| 61. | $\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$             | -0,234 | -     |
| 62. | $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$              | +0,121 | -     |



$\text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{PO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3 - \text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$  тепе-теңдік күйлерінің потенциалын көрсетеді.

(с) сызықтардың тізбектілігі 1-кестедегі 57-62 реакциясының жиынтығымен сипатталатын  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_3$  жүйесіндегі потенциалдарға сәйкес келеді.

(d) сызықтар жиыны  $\text{PH}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$  жүйесіндегі потенциалдарға тотыққан және тотықсызданған формаларының әртүрлі арақатынастарында сәйкес, және 39-41 теңдеулермен сипатталады (1-кесте).

(е) сызықтары кезектілігі 46-49 теңдеулерде сипатталатын  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  жүйесінің потенциалына сәйкес. 1'-6' сызықтары рН мәндері бойынша белгілі бір форма түрінің басым болатын аймақтарының шекараларына сәйкес келеді және бұл келесі тепе-теңдіктерге байланысты:  $\text{H}_3\text{PO}_2 - \text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{PO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3 - \text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$ .

Е мәнінің рН мәніне тәуелділігі (1-сурет) фосфор комплекстер немесе ерімейтін тұздарды түзетін заттар болмаған кезде жарамды. Фосфор қосылыстары [24] катиондармен көптеген комплекстер түзетіндігі белгілі. Гипофосфиттерде, фосфиттерде, метафосфаттар мен пирофосфаттарда комплекс түзуге үлкен бейімділік байқалған. 1-кестеден фосфор судың қатысында термодинамикалық тұрақсыз және күшті тотықсыздандырғыш болып табылатынын байқауға болады.

Фосфорлы сутегінің төзімділігі (а) сызығынан төмен жатыр және оны тотықсыздандырғыш ретінде сипаттайды, ол термодинамикалық тұрақсыз.

$\text{P}_2\text{H}_4$  мен  $\text{P}_4\text{H}_2$  фосфинге қатысты термодинамикалық тұрақсыз, сондықтан 1-суретте  $\text{P}_2\text{H}_4$  мен  $\text{P}_4\text{H}_2$  бар болу аумақтар жоқ.

1.1-суретке сәйкес фосфорлылау қышқыл ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) және оның тұздары— күшті тотықсыздандырғыштар. Олар судан сутегіні бөліп шығаруы тиіс.

Кинетикалық сипаттағы себептер бойынша (катализаторлар болмағанда) бұл процестер іс жүзінде жүрмейді, катализаторлардың қатысуымен қарқынды өтеді.

1.1-суреттен фосфорлы қышқылы мен оның тұздары рН барлық диапазондағы сулы ерітінділерде термодинамикалық тұрақсыз екендігі көрінеді. Олар гипофосфорлы қышқылға  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  қарағанда анағұрлым әлсіз тотықсыздандырғыш болып табылады [20].  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6^-$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_6^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$  гипофосфаттары фосфорлы, фосфорлылау қышқылдарына және олардың тұздарына қатысты тұрақсыз (1.1-суретте бұл қосылыстардың бар болу аймағы жоқ).

Фосфор-су жүйесінің тепе-теңдік диаграммасынан (1.1-сурет) қалыпты стандартты жағдайларда сулы ерітінділердегі элементті фосфордың термодинамикалық тұрақсыз екендігі, әсіресе қышқылдықтың төмендеуі байқалады. Фосфор теориялық тұрғыдан сутегі, гипофосфиттер және фосфаттардың бөле отырып, суды ыдыратуға қабілетті. Фосфор қышқылы мен фосфаттар рН мәнінің барлық диапазонындағы сулы ерітінділерде оттегінің болуы және жоқ кезінде де термодинамикалық тұрғыдан тұрақты.

Фосфор қышқылы мен оның тұздары электрохимиялық және химиялық жолмен моноадфосфор ( $\text{H}_3\text{PO}_5$ ) және динадфосфор қышқылдарына ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ ) дейін тотығуы мүмкін. Бұл реакциялардың стандартты потенциалы белгісіз. Потенциалдардың, динадфосфо рқышқылының және оның тұздарының түзілуінің анодты процестердегі ток тығыздығына тәуелділігі [25] жұмыста қарастырылды. Жұмыста [12] элементті фосфордың электродтық реакциялары, бейорганикалық фосфор қосылыстарының электрохимиялық қасиеті, элементті фосфордан бейорганикалық қосылыстардың электросинтезі, катодтық және анодтық процестердегі фосфорорганикалық қосылыстардың электросинтезі жан-жақты зерттелді. [26] еңбекте ақ фосфор сілтілі және қышқыл ерітінділерде көміртекті пастадан жасалған анодта 1,08В потенциалда анық көрінетін тотығу толқынын көрсетеді. Кулонометриялық өлшеулерге сәйкес, қышқыл ерітінділерде фосфор молекуласының тотығуына 12-ден 16-ға дейін электрон жұмсалады. Осының негізінде, фосфордың анодты тотығуының нәтижесінде фосфорлы және фосфор қышқылдарының қоспасы түзіледі деп қойтындылауға болады. Сілтілі ортада, процесс фосфордың сумен әрекеттесуінің өнімі –  $\text{PH}_3$  тотығуымен күрделенеді.

Фосфордың анодты тотығуына іс жүзінде қолданудың қызықты талпыныс әрекеті –галогенстукті қышқылдардың қатысында ақ фосфордың суспензиясын тотықтырып, фосфорлы қышқыл алу процесін жасау болып табылады [27]. Фосфорлы қышқылдың анағұрлым жақсы шығымы,иодсутекті қышқыл қатысында қол жеткізілді, ал бромсутекті қышқыл біршама нашар нәтижелер көрсетті [28-33]. Келесі еңбекте [28] сутегі, мыс, мырыш, ақ, қызыл фосфор фосфидтерінен ди-, триалкилфосфаттар, ди-, триалкилфосфиттер, амидофосфиттер, фосфазендер, фосфиндер, фосфин оксидтерін алудың жаңа каталикалық реакцияларының механизмдері талданған. Металл комплекстерімен әрекеттесуші заттардың активтену механизмі және органикалық қосылыстардың фосфор және фосфидтермен P–O, P–N, P–C -үйлесімдерітотығу реакциялары қарастырылған.

Келесі еңбекте [26] фосфордан фосфорлы қышқылының және фосфорлы қышқылының күрделі электрохимиялық синтезі бойынша ғылыми деректер баяндалған. Жұмыста алынған фосфорлы қышқылының анодты тотығу және оның негізіндегі синтездер, электродтық процестердің мүмкін болатын механизмдері келтірілген. Фосфорлы қышқыл эфирлерінің әртүрлі туындыларын алу үшін электролизді қолдану жолдары қарастырылған.

Элементті фосфор негізінде синтезделген екінші реттік фосфиндердің және қос байланыстың қатысуымен C-P байланысының түзілу заңдылықтары туралы жаңа мәліметтер алынған [33].

Фосфиннің P-H байланыстарын, алкандардың C-H байланыстарын [34,35] ұзу сияқты үшін электрон жұбының тасымалдануы қажет.  $\text{O}_2$ -нің  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ге екі электронды тотықсыздануы термодинамикалық тұрғыдан өте қолайлы. Алайда, бұл ауысулардың жоғары тотығу-тотықсыздану потенциалдарына қарамастан, қалыпты жағдайда  $\text{PH}_3$ -нің оттегімен тотығу реакциялары өте баяу жүреді, өйткені электрон жұбының оттегі

молекуласына ауысуы спиннің тыйымына байланысты мүмкін емес. Бұл жұмыста мыс ацидокомплекстері фосфинді сулы-спирт ерітінділерде оттегімен фосфор қышқылына дейін тотығу реакциясында катализаторы ретінде қолданылады.

[36] жұмыста никель, алюминий және поливинилхлорид бетіне қондырылған мыс фосфиді қабатының бетінде сутегіні түзе отырып, натрий гипофосфитінің ыдырауы зерттелген. Бұл жағдайда сутегінің бөліну жылдамдығы таза никельге қарағанда шамамен бір рет жоғары екені анықталған.

Электрохимиялық және құрылымдық әдістер (циклдік вольтамперометрия, импедансты өлшеу, хроноамперометрия, хронопотенциометрия, рентгено-құрылымдық талдау, электронды микроскопия) кешенін қолдана отырып, натрий гипофосфитінің анодтық тотығуын - палладий катализаторында никельдің химиялық тұнуының парциалды реакциясы [37] жұмыста зерттелген. Жұмыста тотықсыздандырғыштың концентрациясы, ерітіндінің рН мәні, потенциалдың әртүрлі жылдамдықта өзгеруінің, тұрақтандырғыштардың - тиокарбамид (ТМ) және қорғасын хлориді қатысуының реакцияның кинетикасына және М-Р жабынының коррозияға төзімділігіне әсері зерттелген.

Мыс-фосфор жабындары, мыстан айырмашылығы, химиялық никельмен қаптау процесінде каталитикалық белсенділік көрсетеді [38]. Механизмді түсіндіру үшін натрий гипофосфитінің ыдырау процестері және сутегінің әртүрлі беттердегі катодтық эволюциясы зерттелген. Авторлар, мыс-фосфор қабықшаларының каталитикалық белсенділігі, осы қабықшалардағы сутегінің бөліну процесінің асқын кернеуінің төмендігімен түсіндіреді.

Фосфордың құрамында оттегі бар қосылыстардың ішінде электрохимиялық белсендісі гипофосфорлы қышқыл және оның тұздары болып табылады. Катодтық поляризация кезінде немесе күшті тотықсыздандырғыштың қатысуымен  $\text{H}_3\text{PO}_2$  және оның тұздарын фосфид-ионына дейін тотықсыздандыруға болады. Гипофосфиттердің элементті фосфорға дейін тотықсыздануы, катодта металл, мысалы, никель, кобальт, темір және мыс иондарының бір мезгілде разрядталуы кезінде электролиттік металл-фосфор қорытпаларының түзілуімен сәтті жүзеге асады [39].

Металл-фосфор қорытпаларының түзілуі, шамасы, сулы ерітіндіде термодинамикалық тұрақсыз болып табылатын тотықсызданған атомарлы фосфордың жоғары белсенділігімен және оның катодта тотықсызданатын металл иондарымен әрекеттесуі металл-фосфор байланыстарының түзілуіне әкелетіндігімен түсіндіріледі. Сондай-ақ, сулы ерітінділердегі фосфор және оның қосылыстарын тотықсыздандырудың көптеген қиын процестері сулы емес ерітінділерде салыстырмалы түрде оңай жүретінін атап өткен жөн.

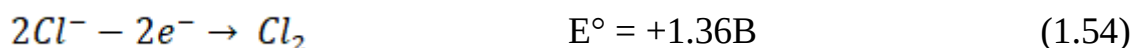
Спирттік ортадағы сары фосфордың электрохимиялық тотықсыздану механизмі [40-41] сипатталған. [42] еңбекте тамшылайтын сынаптың катодында фосфор, қаныққан каломель элементіне қатысты шамамен -1,86 В потенциалында  $\text{P}_4\text{Hg}_x$  болжамды құрамды хемосорбцияланған комплекс

түзілудің аралық сатысы арқылы тотықсызданатыны көрсетілген. Сынап катодында фосфордың электрохимиялық тотықсыздану процесі келесі реакцияларға сәйкес жүреді:



Келесі жұмыстың [43] авторлары катод материалы мен еріткіштің табиғатына байланысты фосфорды фосфорлы сутегіге, жоғары гидридтерге және ориентациялық құрылымды  $P_4$ -ионына дейін электрохимиялық тотықсыздандыру мүмкіндігін көрсетті. Фосфордың электрототықсыздануының жіті зерттеулері, электролиз кезінде оңтайлы жағдайларда да жанама процестер жүретінін көрсетті. Бұл жағдайда фосфордың 12,5%-ға дейін мөлшері қышқылдарға – фосфорлы, гипофосфорлы және ортофосфорға айналады [44].

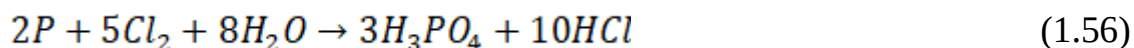
Фосфор мен оның қосылыстарының анодты тотығуын зерттеу бойынша бірқатар жұмыстар жүргізілген. Ақ фосфордың электрохимиялық тотығуы сілтілі, бейтарап және қышқыл электролиттерде [44] фосформен сіңдірілген кеуекті матрицаларда зерттелді. Бейтарап және қышқыл орталарда, натрий амальгама матрицасында фосфор жоғары тотығу потенциалдарында фосфорлы және фосфор қышқылдарының түзілуімен тотығады. Баешов және оның қызметкерлері натрий хлориді ерітіндісінде фосфор шламынан фосфордың электрохимиялық тотығуын зерттеген [45]. Оңтайлы жағдайларда натрий хлориді ерітіндісінде графит анодында шламдағы фосфор жоғары ток шығымымен тотығады. Авторлардың пікірінше, фосфордың тотығуы келесідей жүреді: графит электродында белгілі бір ток тығыздығында хлор бөлінеді:



Анодта бөлініп жатқан хлор электролитте біртіндеп ериді де, төмендегі реакцияға сәйкес гидролизденеді:



Осылайша, электролизердің анодты кеңістігіндегі шлам құрамындағы фосфор келесі реакциялар бойынша хлор мен хлорлы қышқылдарымен тотықтырылуы мүмкін:



Фосфорлы қышқыл мен фосфиттердің анодты тотығуын [39] еңбектің авторлары зерттеген. Баудлер және Шелленбергтің еңбектерінде [39]

фосфорлы қышқыл қорғасын анодында фосфор қышқылына дейін жақсы тотығатыны көрсетілген. Фосфор қышқылының тұздары [46] жоғары оң потенциалдарда белгілі бір жағдайларда надфосфор қышқылының тұздары – перфосфаттар түзе отырып тотығуы мүмкін.



Қарастырылған фосфор реакцияларынан басқа, элементті фосфор негізіндегі фосфорорганикалық қосылыстардың электрохимиялық синтезі практикалық қызығушылық тудырады. Фосфорорганикалық қосылыстардың электросинтезінің табыстары мен мәселелері монографияда [47], сонымен қатар Ю. М.Каргин [48] баяндалған.

### **1.1.3 Құрамында фосфоры бар өндіріс қалдықтарының шығу көздері мен олардың қоршаған ортаға әсері**

Фосфор зауыттарында пеш газы атмосфераны ластау көзі болып табылады.

Фосфор өндірісінің пештік газының құрамында, негізінен, көміртек оксиді (85-95 көлем %), ал қосымша қоспалар ретінде фосфин  $\text{PH}_3$ , фосфор пентоксиді  $\text{P}_2\text{O}_5$  және қышқыл газдар  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$  (0,1-2,0 көлем) болады. Пеш газының ең зиянды компоненттері - фосфин және фосфор ангидридi. Улы заттардың болуына байланысты пеш газын бағалы органикалық өнімдерді синтездеу үшін де, технологиялық отын ретінде де қолдануға болмайды. Фосфор өндірісінен шыққан газ барлық кезде жағылады, бұл қоршаған ортаның қарқынды ластануына әкеледі [49].

Жүргізілген зерттеулер, бөлінген газдардың жануы нәтижесінде шамамен 3-6 ГДж жылу энергиясы қайтарымсыз жоғалатынын растайды, бұл 125-140 мың тонна шартты отынға тең. Осының арқасында 300 млн  $\text{м}^3$  пеш газы тұтынылады, ол 100 млн  $\text{м}^3$  дейін табиғи газды алмастыра алады. Сондықтан фосфор өндірісінің қалдық пеш газы технологиялық тұрғыдан да, экологиялық тұрғыдан да тазартуды қажет етеді, себебі, ол биосфераны тұрақты ластаушы көзі болып отыр. Фосфор, фтор, күкірт қосылыстары жер бетін, жер бетіндегі ағынды суларды ластап, сулы горизонттарға жартылай сүзіледі. Ауыз суға арналған жер асты суларының ластану қаупі және ауыл шаруашылығы өнімдерінде улы қосылыстардың жиналу қаупі бар [50].

Тараз қаласы жел бағыттарының қайталануын ескере отырып, әсіресе солтүстік-батыс өндірістік аймақта 5-тен 25 шақырымға дейінгі қашықтықта орналасқан фосфор өңдеу кәсіпорындарының зиянды шығарындыларына ұшырайды. Қаладағы бақылау нүктесінде фосфиннің максималды концентрациясы 90 зияны жоқ жоғары концентрацияға (ЗЖЖК) жеткен. Тараз қаласының орталығында зауыттардан 7,5 км қашықтықта фосфин концентрациясы ЗЖЖК 9 есеге дейін жоғары. Кәсіпорындардан 15 шақырым

жерде Жамбыл ауданы, Амангелді атындағы колхоздың орталық саябағында фосфин бойынша ЗЖЖК-ның 3,5 есе артық мөлшері анықталды. ШРК-дан бірнеше есе жоғары концентрацияда жоғары улы спецификалық заттармен қоршаған ортаның ластануы, ересектердің денсаулық жағдайына да, балалардың физикалық даму көрсеткіштеріне де теріс әсер етеді[51].

Арсиннің шекті рұқсат етілген орташа тәуліктік концентрациясы  $0,002 \text{ мг/м}^3$ ; фосфиннің максималды бір реттік концентрациясы  $0,01 \text{ мг/м}^3$ , орташа тәуліктік концентрациясы  $0,001 \text{ мг/м}^3$ [52].

Өртүрлі қуаттылықтағы пештердің шлакты газдарындағы фтор мен фосфиннің газ тәрізді қосылыстарының концентрациясы 1.6-кестеде келтірілген мәліметтермен сипатталады.

Сілтілі ортада элементарлы фосфорынан фосфиннің - улы және жарылғыш газдың түзілу реакциясы қарқынды жүреді. Сондықтан құрамында қышқылды фосфоры бар ағынды суларды бейтараптандыру сілтілі ортаның (рН - 7,5-8,0 жоғары емес) түзілуіне жол бермей, мұқият жүргізілуі керек[53].

Кесте 1.6 – Шлакты газдардағы фторлы газдар мен фосфиннің мөлшері [53]

| Компонент     | Концентрация, $\text{мг/м}^3$ |            |        |
|---------------|-------------------------------|------------|--------|
|               | Пештің қуаттылығы 48 МВ·А     |            |        |
|               | минимальды                    | максималды | орташа |
| Фторлы газдар | 0,965                         | 7,30       | 3,28   |
| Фосфин        | 1,13                          | 3,60       | 2,38   |
|               | Пештің қуаттылығы 75 МВ·А     |            |        |
|               | минимальды                    | максималды | орташа |
|               | минимальды                    | максималды | орташа |
| Фторлы газдар | 0,23                          | 8,00       | 1,93   |
| Фосфин        | 0,80                          | 2,90       | 1,50   |

**Фосфор және оның қосылыстарының уыттылығы.** Фосфор-улылығы өте жоғары зат, адамдар үшін өлім дозасы 0,05г, ауадағы ЗЖЖК-сы  $0,03 \text{ мг/м}^3$ . Фосформен организмнің хроникалық улануы тамақпен бірге, темекі тарту, тыныс алу кезінде және асқазан жолында фосфор түрінде біртіндеп жинақталуынан болуы мүмкін.

Ал фосфор ангидридімен уланған жағдайда, ол теріні күйдіріп, шырышты қабықты тітіркендіреді, ауадағы ЗЖЖК-сы  $1 \text{ мг/м}^3$ .

Фосфордың тотығу дәрежесі төмен қышқылдары, адам және жануарлар организмі үшін өте қауіпті. Олардың су қоймаларына енуі, еріген оттегінің мөлшерін төмендетеді, сонымен бірге, су қоймаларында фосфат-иондарының болуы көк-жасыл балдырлардың тез өсіп кетуіне ықпал жасайды да, еріген оттегі мөлшері азайып, балықтардың жаппай қырылуына әкеледі. Ал фосфорит шандары өкпе ауруларын (силикоз) тудырады [52].

В.А.Козловский және басқалар [54], өз тәжірибелерінде фосфинмен жоғары мөлшерде және ұзақ ингаляциялық улану кезіндегі адамға интенсивті әсерін зерттеген.

Фосфиннің жоғары концентрациясының жарты сағаттық әсері, жануарларда бауырдағы гликогеннің ыдырауы есебінен өлімге әкеліп соқтырады.

Фосфин газымен уланудың алғашқы белгілері болып, тамақтың жыбырлауы, жөтел, тұншығу, құлақтың шыңылдауы, қорқыныш сезімі, естен тану, т.б. саналады. Ал созылмалы түрде уланғанда- көру жүйесінің нашарлауына, қан аздық (анемия), асқазан жарасының пайда болуына әкеледі [52].

Фосфор өндірісінің улы қалдықтары, басқа өндіріс қалдықтары сияқты тек табиғи ортамызға ғана емес, адам мен жануарлар организмдеріне және өсімдіктер дүниесіне де зиянды әсерін тигізіп отыр.

Жануарлар организмне фосфор және оның шаң, газ түріндегі қосылыстары ластанған ауа, су және шөп арқылы енеді. Ал фосформен адам организмнің улануы тамақпен бірге, ас қорыту тракты арқылы, темекі тарту, тыныс алу кезінде болады.

Фосформен ұзақ уақыт уланғанда бас сүйектерінің бұзылуы, тіс флюорозы, сүйек ұлпаларының өсіп кетуі байқалады. Фосфордың толық тотықпаған қосылыстары да адам организмі үшін өте қауіпті. Олардың су бассейніне түсуі су объектілерінің режиміне- судағы еріген оттегі мөлшерінің азаюына, онда тіршілік ететін организмдерге кері әсерін тигізеді, судағы балдырлардың тез өсуіне ықпал жасайды

Ауыл шаруашылығында фосфор – калийлі тыңайтқыштарды үздіксіз пайдалану арқылы қоршаған ортаны ластаудың негізгі көздерінің біріне айналып отыр. Себебі, себілген тыңайтқыштың пайдаланылмай қалған артық мөлшері топырақ пен табиғи суларға миграцияланып, онда жүретін көптеген процестерге кері әсерін тигізеді.

Топырақтың ластануының негізгі көздерінің бірі - пестицидтер ретінде қолданылатын фосфорорганикалық қосылыстар және жуушы заттар мен детергенттер.

Фосфор саласында жұмыс істейтін қызметкерлердің ауруларының сипаты мен деңгейі туралы мәліметтер – тыныс алу, ас қорыту, қан айналым жолдары, сонымен бірге, сүйек-бұлшық ет және жүрек-тамыр жүйелері ауруларының көп ұшырасатындығын көрсетті, олар жалпы ауру санының 80,1 үлесін құраған.

Сонымен бірге, қазіргі кезде ұзақ уақыт бойы улану салдарынан, еңбекке жарамсыз жұмысшылар санының өсуі, санитарлық ережені анағұрлым жоғары дәрежеде бұзу фактілері орын алып отырғандығы анықталып отыр.

Фосфор өнеркәсібінде өндірістік технологиялық режимнің бұзылуы, құрылғылардың герметикалығының нашар екендігі, вентиляциялық жүйелердің жұмысының тиімсіздігі салдарынан, қоршаған ортаның фосфор, фтор және олардың қосылыстары, көміртек оксидімен көп мөлшерде ластануына байланысты, адамдардың улану жағдайлары ерекше байқалуда.

Жоғарыда көрсетілгендей, пеш газдарының құрамындағы фосфиннің өте аз концентрациясының өзі ( $2 \text{ мг/м}^3$ ) адам организмне өте қауіпті.

Фосфиннің  $2.02 \pm 0.31$  мг/м<sup>3</sup> концентрациясында, жануарларда орталық нерв жүйесі қызметінің бұзылуы байқалады. Демек, ол фосфор саласында жұмыс істейтін адамдардың да организміне өте зиян.

Сонымен, жоғарыда келтірілген мәліметтер бойынша, фосфор өндірісіндегі құрамында фосфор бар қалдықтардың қоршаған ортаға, адам мен жануарлар организміне әсері орасан зор екендігі және адам өмірі үшін, фосфор өндірістерінен шыққан қалдықтардың өте аз мөлшерінің өзі өте қауіпті екендігі белгілі болып отыр. Ағзаның бұл қалдықтармен көп мөлшердегі улануы мен ластануы ағзаны өлім жағдайына әкеледі. Ал, ағзаның аз мөлшерде, бірақ ұзақ мерзімде тұрақты түрде улануы, адам ағзасында жылдар бойы зиянды заттар түрінде жинақталып, созылмалы ауруларға ұшыратады. Сондықтан құрамында фосфор бар қалдықтарды залалсыздандырудың тиімді әдістерін табудың маңызы зор.

#### **1.1.4 Құрамында фосфор бар өндіріс қалдықтарын залалсыздандыру және олардан пайдалы заттар алудың белгілі әдістері**

Қалдық газдарды фосфиннен тазартудың химиялық әдістері құрамында хлордың, марганец асқын тотығының, фосфор қышқылының еріген озонмен және т.б. әртүрлі оттегі қосылыстары бар жүйелерге негізделген. Практикалық қолданыста бұл ерітінділер қолданылмайды, өйткені олар қайта қалпына келтірілмейді және өңдеуден кейін ауыстырылуы керек [55].

Фосфин, пеш газдарының ілеспе қышқылдық қоспалардан айырмашылығы, қышқылдық-негіздік реакциялардағы инерттілігімен сипатталады, сілті ерітінділерімен сіңірілмейді, тек тотығу арқылы бейтараптандырылады. Фосфинді тотықтыру үшін экологиялық таза оттегін пайдалану өте перспективті бағыт болып табылады. Фосфин жеткілікті күшті тотықсыздандырғыш, бірақ катализаторлар қатысынсыз фосфиннің тотығуы өте баяу жүреді. Катализаторларды қолдану, жұмсақ жағдайда 25-50°C температурада артық қысымсыз фосфинді оттегімен бейтараптандыруға мүмкіндік береді. [56] жұмыста фосфинді төмен температурада тотықтыру үшін сулы ерітінділерде оттегімен мыс (I, II) тұздары негізінде тиімді металл кешені катализаторларын жасау, кинетикасын, механизмнің негізгі кезеңдері анықтауға бағытталған.

Фосфинді тотықтыру үшін экологиялық таза оттегін пайдалану, оның негізінде құрамында фосфоры бар құнды қосылыстарды алудың аса перспективті бағыты болып табылады [56].

Өндірістік қалдықтардың барлық түрлерін тиімді өңдеу және залалсыздандыру үшін қолданыстағы технологиялардың жалпы әдістеріне механикалық жою, жоғары температурада жағу, термиялық бейтараптандыру және т.б. Фосфордың электротермиялық өндірісінің қатты, сұйық және газ тәрізді қалдықтарын кешенді залалсыздандыру 1300-1600°C температурада жүреді. Газдардан қоспаларды тазарту үшін, әдетте, оларды адсорбциялайды немесе тотығу арқылы басқа өнімдерге айналдырады. Сұйық немесе қышқыл-

негіздік сорбенттермен жойылатын қышқылдық қоспалардан айырмашылығы, фосфор мен фосфин тек металл комплексті катализаторлардың қатысында оттегімен тотығады.

Фосфор өндіретін кәсіпорындарда пеш газын бейтараптандыру және оны одан әрі отын ретінде пайдалану үшін улы қоспаларды тотығу процесі 170-300°C температурада және оттегінің он есе артық артықшылығында жүргізіледі [57]. Пеш газын тазалау үшін селективті әрекеті бар абсорбциялық ерітінділер және кейбір жағдайларда қажетсіз коррозиялық реагенттер қолданылады [58]. Құрамында фосфоры бар қоспалар ілеспе қышқыл газдарға қарағанда негізгі ортадағы инерттілігімен сипатталады, демек сілті ерітінділерімен сіңірілмейді. Сонымен қатар  $\text{PH}_3$  және  $\text{P}_4$  оттегімен төмен температурада тотығу реакциялары катализаторсыз жүрмейді [59-62].

Молдабеков Ш.М. қызметкерлерімен пеш газдарын фосфиннен тазарту тәсілдерін ұсынды [63-65]. Ұсынылған тәсілдерде, өңдеуден кейін негізгі өндірістік циклге қайтаруға болатын сіңіргіштер қолданылған. Мұндай сіңіргіштер ретінде процесті активтендіретін құрамында 0.5%-ті  $\text{MnO}_2$  және 1%-ті  $\text{CuSO}_4$  қоспасы бар фосфоритті ұнтақтардың сулы суспензиясы ұсынылған. Фосфиннен тазартуды органикалық еріткіштерді [66], металл тұздарының спирттік ерітінділерін қолдану арқылы абсорбциялық әдістермен жүргізілетін жұмыстар бар [49], Бұл әдістердің кемшілігі мынада: бұл тотықтырғыш ерітінділерді қолдану тұрақтылығы төмен болғандықтан, өздігінен ыдырайтын қабілетімен шектеледі, олар негізінен жоғары коррозиялық белсенділікке ие, ерітінділердің регенерациялануы, сонымен қатар құнды құрамдас бөлікті бөліп алу көп уақытты қажет етеді.

Авторлар [67,68] аммиакты ортадағы мыс комплекстеріне негізіндегі катализаторды қолдана отырып, фосфор мен күкірт бар қоспаларды тотықтыру арқылы пеш газын тазарту әдісін, ал тотықтырғыш ретінде пеш газындағы оттегін қолдануды ұсынады. Процесс жағдайларына байланысты модельдік пеш газын P- және S-компоненттерінен тазарту дәрежесі 66-96% құрайды. Тазалаудан кейінгі қоспалардың концентрациясы шекті рұқсат етілген концентрациядан әлде қайда төмен.

Келесі [69] зерттеуде модификацияланған марганец шлақымен  $\text{H}_2\text{S}$  және  $\text{PH}_3$  бір мезгілде жою реакциясының механизмі зерттелген. Шикі марганец қожының (шлак) қышқылмен сілтісізденуі және одан ары қатты және сұйық фазаларына бөлінуіне байланысты, сұйық фазалы бөлік  $\text{H}_2\text{S}$  және  $\text{PH}_3$  жоюда шешуші әсер етеді. Сонымен қатар, әртүрлі металл иондарының  $\text{H}_2\text{S}$  және  $\text{PH}_3$  жоюға әсерін зерттеу үшін модификацияланған марганецті шлак суспензиясында металл иондарын қолданып, модельдеу эксперименттері жүргізілген. Нәтижелер  $\text{Cu}^{2+}$  және  $\text{Al}^{3+}$  иондары  $\text{H}_2\text{S}$  және  $\text{PH}_3$  конверсиясына ынталандырушы әсер ететінін анықтаған. Сонымен қатар,  $\text{Cu}^{2+}$  иондары  $\text{H}_2\text{S}$  және  $\text{PH}_3$  үшін  $\text{Cu(II)}$  -тың  $\text{Cu(I)}$ -қа айналуы арқылы сұйық фазалық каталитикалық тотығады.

Газ тәрізді үлгілердегі  $\text{PH}_3$  анықтау үшін, олар полимерлі қапшықтарға жинап, аликвоттық бөлігі шыны колонкада (2м x 4мм) талданды, онда

фосфиндіонымен бірге жүретін  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  және су буықоспаларынан бөліп алады [70].

Әдебиеттерден фосфинді адсорбциялық әдіспен тазартуға бағытталған жұмыстар аз емес, мысалы, Ракитская Т.Л. және оның әріптестерінің еңбектерінде фосфиннен тазарту үшін, кремний оксидінегізіндегі металл комплексті катализаторлар алды, мұнда белсенді металл ретінде  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  және  $\text{Hg}^{2+}$  қолданылды [71,72]. Кремний оксидіне негізделген металл комплексті катализаторлардың кемшілігі - тасымалдаушының меншікті бетінің ауданы кеуекті көміртекті материалдармен (ККМ) салыстырғанда салыстырмалы түрде төмен, сондай-ақ, қымбат палладий қолданылады.

Фосфор өндірісінің газ және қатты қалдықтарын залалсыздандырудың электрохимиялық тәсіліне бағытталған жұмыстар да жүргізілген [73-76]. Авторлар фосфиннің электрохимиялық тотығуы кезінде фосфиннің тотығуының ток бойынша шығымы 25-30 %-дан аспайтындығын атап көрсетеді және анодты потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы фосфин газының қатты электродтарда (C,Pb,Pt,Fe,Ni) жоғары аса кернеулікпен, оттегінің бөліну потенциалдарында тотығатындығын, фосфин газын жалпақ электродтармен салыстырғанда, түйіршікті электродтарда (C, Fe) жоғары дәрежеде тотығатындығы анықтаған.

Фосфор қышқылын фосфордың толық тотықпаған қосылыстарынан тазарту үшін, кристалдау, экстракциялау, адсорбциялау, тотықтырғыштармен ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ , т.б.) және катализаторлар қатысында тотықтыру әдістері ұсынылған және тотығу процесі баяу жылдамдықпен және толық жүрмейтіндігі көрсетілген [77].

Құрамында фосфоры бар технологиялық және аспирациялық газдарды тазарту - фосфатты шикізатты өңдеу процесінің маңызды құрамды бөлігі болып табылады.

"Шламды" фосфор қышқылын тазартуға бағытталған жұмыстар аз емес, бірақ оларды өндірісте пайдалану біраз экономикалық және технологиялық қиыншылықтар әкеледі.

## **1.2 Фосфор шламының түзілуі және оған әртүрлі факторлардың әсері**

Кешегі күнге дейін қолданылып келген технология бойынша, элементті фосфор өндіру кезінде, оның біраз мөлшері шламға өтеді, яни шламның түзілуі орта есеппен алынған фосфордың 5-20%-ін құрайды

Фосфор өндірісінің қатты қалдығы - фосфор шламын қайта өңдеу химия өнеркәсібінің өзекті мәселесі болып табылады. Шлам түзілу - өте күрделі процесс, оған көптеген факторлар әсер етеді: шикізаттың минералды құрамы, шикізат материалдарын дайындау сапасы, кальций фосфатын тотықсыздандыру процесіндегі шихта компоненттерінің әрекеттесуі, процесті жүргізуші электротехнологиялық параметрлер, фосфор конденсациясының талаптары және т.б. Кальций фосфатының көміртегімен тотықсыздануы кезінде түзілетін пеш газының құрамында негізгі құрамдас бөліктерден –

фосфор буы мен көміртек оксидінен басқа – шаң деп аталатын әртүрлі қоспалар болады. Шаң құрамында шихтаның ұсақ дисперсті бөлшектерімен қатар әртүрлі сублиматтар – пештің жоғары температуралы аймақтарында жүретін реакциялардың өнімдері - шихта материалдарының бірқатар элементтерінің және қосылыстары болады. Электросүзгілерде ұсталмаған шаң бөлшектері конденсация сатысында газ тәрізді фосформен және салқындатқыш сумен әрекеттескенде, фосфор шаңы мен судың қиын бөлінетін қоспасының тұнбасы түзіледі [78]. Дегенмен, авторлар [79] тұнба жай ғана қиын бөлінетін қоспа емес деп есептейді. Шлам сүзу, тұндыру және флотация арқылы бөлінбейді. Осыған байланысты фосфорлы шлам тұрақтандырылған дисперсті жүйе болып саналады.

Фосфор шламы – судағы фосфордың тұрақты және жеткілікті тұтқыр ( $13 \cdot 10^{-3}$  Па) эмульсиясы. Оның құрамында шамамен 50-70% мөлшерде элементті фосфор және 5% дейін минералды қоспалар болады, бұл оны өңдеу кезінде кондицияланған өнімдерді алуға мүмкіндік бермейді.

Тұрақтандырылған эмульсияның дисперстілігі ең маңызды параметрлердің бірі болып табылады және зерттелетін объектінің тек сандық емес, сапалық сипаттамаларын да анықтайды [78]. Шламдағы фосфордың дисперстілігі /5,8/ жұмыстарда зерттелген.

Фосфор бөлшектерінің таралу қисықтары тұрғызылып, оның минералды бөлшектермен жабылуы талдау арқылы анықталып, микрофотографиялар алынған. Шикі фосфорды тұндырғаннан кейін тұнбадағы фосфор тамшысының мөлшері 20-дан 100 мкм-ге дейін, ал конденсациялық ванналардан айналмалы сумен бірге тасымалданатын фосфор тамшыларының мөлшері 5-тен 20 мкм-ге дейін болатыны анықталды.

Шикізат фосфорды тұндырғаннан кейін шламдарды - коагуляциялық типтегі судағы фосфордың концентрлі эмульсиялары ретінде, минералды қоспалармен тамшылардың бетін брондау арқылы тұрақтандырылған, ал қалдық суды тұндырғаннан кейінгі шламдарды - қатты бөлшектер массасында фосфордың ұсақ тамшылары таралған концентрацияланған эмульсия суспензиялары ретінде жіктеу қабылданған. Түзілетін фосфорлы шламдардың мөлшері көптеген факторларға және ең алдымен бастапқы шикізаттардың химиялық және минералогиялық құрамына, оларды алдын ала дайындау дәрежесіне, процестің электротехнологиялық көрсеткіштеріне, фосфор конденсациясының шарттарына байланысты.

Фосфор шламының түзілу процесін зерттеген авторлардың көпшілігінің пікірі бойынша, шламның түзілуінің негізгі себебі, құрамында фосфоры бар пештік газдардың тозандануы болып табылады [80].

Фосфор өндірісінде сары фосфорды электротермиялық өңдеу кезінде қажетті өніммен қатар, конденсация нәтижесінде фосфордан құрамында 10-14%-ға дейін болатын фосфор шламы түзіледі. Шламның қалыптасуы екі фазалы жүйені құрайтын: су ( $\epsilon=3,8$ ) полярлық  $\epsilon$ -нің жоғары айырмасы негізгі себебі болғандықтан, бұл фазаны бөлу бетінде  $\epsilon$ -нің аралық мәні бар заттар

сіңіріледі. Фазалардың қарама-қарсылығы өзінің әртүрлі қатысуымен теңестіреді. Себебі, әртүрлі қарама-қарсылық болған сайын соғұрлым фаза шекарасында сіңірілу күшінің мәні жоғары болады [79].

Фосфор шламының түзілуі мен тұрақтануы, фосфор конденсациясы сатысында еркін энергиясы бар фосфор-судың фазаралық шекарасы қалыптасқан сәтте жүреді. Сұйық фосфор шламының мөлшері өндірілген фосфордың көлемінен 30%-дан 100%-ға дейін асуы мүмкін. Электрсүзгіде ұсталмаған, газ құбырының жүйесі арқылы скруббиннің конденсаторларына түскен шаң (әсіресе оның ұсақ шашыратылған жүзгіндері) фосфор шламының қалыптасуы болыпта былады. Олардың беткі шаңына түсетін фосфордың тамшылары олардың қосындысын болдырмайды.

«Қайнар» ЖШС және «Қазфосфат» (Жаңа-Жамбыл фосфор зауыты) ЖШС шламдарының химиялық құрамы 1.7- кестеде көрсетілген.

Кесте 1.7 -Фосфорлы шламдарының химиялық құрамы,%[79]

| «Қайнар» ЖШС фосфорлы шламы             |       |      |                  |                                |      |                                        |                                |                   |       |
|-----------------------------------------|-------|------|------------------|--------------------------------|------|----------------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------|
| 1                                       | 2     | 3    | 4                | 5                              | 6    | 7                                      | 8                              | 9                 | 10    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>           | CaO   | MgO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | F    | Na <sub>2</sub> O,<br>K <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C <sub>жал.</sub> | пп.п% |
| 16,32                                   | 13,93 | 3,76 | 42,75            | 2,78                           | 9,03 | 5,21                                   | 1,5                            | -                 | 4,8   |
| «Қазфосфат» ЖШС ЖЖФЗ ЖШС фосфорлы шламы |       |      |                  |                                |      |                                        |                                |                   |       |
| 18,5                                    | 16,24 | 3,92 | 16,13            | 3,35                           | 4,19 | 2,72                                   | 2,25                           | 29,3              | 3,35  |

Фосфорлы шлам, белгісіз құрамды жұқа органикалық қабатпен және минералды дисперсті бөлшектермен тұрақтандырылған, майдаланған сары фосфордың қиын бөлінетін суспензиясы түрінде болады деп есептелінеді. Бұл қабаттар толығымен сары фосфордың майдаланған бөлшектерінің коалесценциясына кедергі келтіреді.

Бірқатар еңбектерде, шлам түзілу процесінде фосфордың газды фазада, фосфордың конденсациялану сатысында, минералды бөлшектермен адгезиялық әрекеттесуі ерекше орын алатындығы көрсетілген [80].

Әдеби мәліметтерді талдау нәтижелері құрамында фосфоры бар шламды өндеудің әртүрлі әдістері бар екенін көрсетті, бірақ олардың тиімділігі төмен, олар қосымша шығындарды қажет етеді және тауарлы өнім алуға мүмкіндік бермейді. Осыған байланысты құрамында фосфоры бар шламды пайдаланудың жоғары дәрежесін қамтамасыз ететін ұтымды және үнемді тәсілдерін жасау өзекті екендігін көрсетеді. Құрамында кемінде 45-50% фосфоры бар шламдар циклондық аппараттарда жағу арқылы термиялық фосфор қышқылына өндейтіні белгілі. Бірақ шламды жағу процесінде, оның минералды бөлігінен шлак түзіледі, әдетте ол екінші реттік қалдық болып табылады, ал алынған қышқылдың құрамында қалқымалы заттар мен фосфордың толық тотықпаған формалары болады [81,82].

Сонымен, жоғарыда келтірілген мәліметтерге сүйене отырып, шлам түзілу процесіне көптеген факторлар әсер етеді деуге болады, бұл кезде процеске құрамында фосфоры бар газдар қалдығының шаңдануы әсер ететіндігі айқын көрсетілген.

### 1.2.1 Фосфор шламын өндеудің белгілі әдістері

Фосфор шламдарын, негізінен, оларды арнайы пештерде жағу арқылы өңдейді. Термиялық өндеудің өнімі- "шламды" қышқыл болып табылады. Бұл тәсілдің кемшілігі, құрамында 0.1 -1 %-ке дейін қатты қалдықтар және біршама мөлшерде фосфордың толық тотықпаған қосылыстары бар- екіншілік шламның (0.1-5.0%) біраз мөлшері түзіледі. Фосфордың толық тотықпаған формалары элементті фосфор ( $P_4$ ), фосфорлылау ( $H_3PO_2$ ), фосфорлау ( $H_2PO_3$ ), фосфорлы ( $H_3PO_3$ ) қышқылдары түрінде болады[83].

Фосфор шламынқайта өндеу бойынша мәліметтерді талдау кезінде бірінші оларды залалсыздандыру арқылы пайдалануға, қайта өндеудің бірнеше бағыттарын жатқызуға болады. Өндірістік циклде құрамында фосфоры бар қатты қалдықтар өте көп қолданылады [84]. Фосфор шламының құрамында фосфордың болуы, оның аса бағалы шикізат екенін көрсетеді. Фосфор өндіретін кәсіпорындарда құрамында фосфоры бар шламдарды қайта өндеудің реторталық әдісі бұрыннан белгілі. Шламды өндеудің реторталық әдісі – сыртынан қыздырылатын контейнерге жүктеу [85] болып табылады. Онда айдалған фосфор конденсаторда ұсталады.

Авторлар [86] патенттеген фосфор шламын қайта өндеу әдісінің бірі - ішіне шлам салынған барабанды қолдану. Бұл әдісте фосфордың жабысуынажол бермес үшін, барабанға қосымша шарлар немесе қарнақ жүктеледі, алфосфор шет мойын арқылы айдалып, арнайы конденсаторларға түседі. Бұл процесте жоғары сапалы фосфор алынбай, сары фосфордың 10%қызыл фосфорға айналып, шламның минералды бөлігімен қатар, фосфордың жоғалуы орын алды. Кейінірек, шламнан фосфорды үздіксіз булау арқылы алынатын әдісі ұсынылды [87]. Онда құрамында фосфор бар шламды сыртынан қыздыратын арнайы буландырғыш камераға жібереді. Шламды қайта өндеудің реторталық әдісінің аппараттық құрылымы қарапайым болғанымен, өндірістерде кеңінен қолданыс таппады. Себебі, қышқыл ортамен жоғары температура салдарынан технологиялық режимінен аздап ауытқу болатын болса, аппараттардың тат басуына әкеледі. Кейінірек құрамында фосфоры бар шламды қайта өндеудің реторталық әдісі жақсартылып, фосфорды өндеу су буымен жүзеге асырылды [88]. Бірақ фосфордың су буының көмегімен айдалуы, экономикалық жағынан тиімсіз, себебі фосфорсыз толық тотықпаған қалдықты толығымен алу мүмкін болмады. Дистилляция әдісі бойынша шламдардан фосфорды буландыру арқылы [89] алуға жұмыстар жүргізілді. Бұл әдіс сапасы төмен қалдықтарды түсіру күрделілігіне байланысты кеңінен қолданыс таппады.

[90] жұмыста құрамында фосфоры бар шламды домна блоктарының ұсақталған көміртегі бар қалдықтарымен, термоантрацитпен немесе

массасының 6% мөлшерінде алынған кокспен алдын ала араластырады. шламдағы  $P_2O_5$  құрамы бойынша және 100-150°C температурада 10-15 минут, содан кейін 950-1250°C температурада 150-180 минут өңделеді. Ұсынылған өнертабысты пайдалану нәтижесінде фосфор өндірісінің шламынан элементтік және байланысқан фосфор толығымен жойылады. Қайта өңделген тұнбаны құрылыс материалдарының экологиялық таза құрамдас бөлігі ретінде пайдалануға болады.

Кедей Фосфор шламын беттік активті заттар (БАЗ) қоспасымен- бірі флокулянт болып табылатын -араластыра отырып өңдеу, БАЗ: флокулянт массалық қатынастары 1:(0,1 - 0,5), фосфор шламы: БАЗ массалық қатынастары 1:(0,055 - 0,080 ) кезінде және 80 - 90 °C температурада жүргізілді; одан ары дайын өнімді циолит қабаты арқылы тұндырылады және сүзіледі, реакциялық қоспаның тұндыру уақыты 1-1,8 сағатқа дейін азаяды, ал шикізаттан фосфорды алу дәрежесі 99,91 - 99,98 %, ал дайын өнімдегі  $P_4$  мөлшері 99,95-99,99 % құрайды [91].

Шламды бөліп алуды арттыру үшін, құрамында фосфор бар шламға күшті тотықтырғышты енгізу ұсынылды [92]. Онда фосфор шламының 15-30%-ына азот қышқылы ерітіндісімен тұрақты араластырып контейнерге жүктеп, содан кейін субуымен тазартты.

Авторлар [93], фосфор шламын балқытылған кальций метафосфатынан алынған, айнаға жеткізу әдісін де ұсынды. Онда фосфор айдалып арнайы камерада бірден тотығады.

Қабатты қайнау қондырғыларында шламдарды өңдеу тәсілі де [94] сынақтан өткен. Бұл кезде 473-723 K температурасында құрамында оттегісі бар газдардың түтіндері фосфорды тотықтандырып, ылғалды буландырады. Кейін  $P_4O_{10}$  аэрозоль түріндегі фосфор, қалдық газдармен жойылады, ал шламның минералды бөлігі аппараттан түйіршіктер түрінде алынады. Бұл әдіс шамамен 10%-дық элементтік фосфордан тұратын шламдар үшін ұсынылды. Дистилляция әдісі, фосфор өндірісінде шламдарды қайта өңдеу мәселесінің жартылай шешімі болып табылатындығын көрсетеді [95]. Шламдарды фосфорит ұсақтарын брикеттеу және инертті газ ортасында жылулық өңдеу үшін де пайдалануға болады [96]. Бірақ бұл технологиялық кәсіпорындар үшін өнеркәсіптік қызығушылық тудырмады. Кейінірек конустық пештерде [97] пайдаланылды, бірақ ол да өнеркәсіптік қолданысқа ие бола алмады.

Келесі жұмыста [79] құрамында фосфор бар қалдықтарды қайта өңдеу арқылы, фосфор шламдарынан таза фосфорды бөліп алу үшін, жергілікті кен орындарынан алынған алюмосиликатты минералды шикізаттардан сорбенттер алу технологиялық негіздерін зерттеуге бағытталған. Жұмыста фосфор шламын өңдеу, кеуекті сорбенттер көмегімен орындалған.

Фосфор шламын өңдеудің қолданыстағы әдістерінің ең ұтымды және перспективтісі - фосфор қышқылын және улы емес қатты қалдықты алу үшін оларды тікелей отпен өңдеу (жағу) болып табылады [98]. Бұл кезде бастапқы шламды өңдеудің басқа әдістерінде түзілген екіншілік шламды өңдеу немесе залалсыздандыру қажеттілігін жояды.

## 2 ЭЛЕМЕНТТІ ФОСФОРДЫҢ СУЛЫ ЭЛЕКТРОЛИТ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

### 2.1 Элементті фосфордан оның бейорганикалық қосылыстарын электросинтездеу

Элементті фосфордың электрототығуы жөніндегі деректер салыстырмалы түрде аз.

Мәселен, француз патентінде [99] сілтілі металдардың тұздарын анодпен - фосфор пастасымен және графит ұнтағымен электролиздеу кезінде сілтілі металдардың гипофосфиттерін алу сипатталған, бұл кезде қоспалар ретінде фосфор және фосфорлы қышқылдардың тұздары түзіледі.

Натрий және барий гидрототығы ерітінділеріндегі фосфордың анодты тотығуын [100]  $0,1-0,15 \text{ А/см}^2$  ток тығыздығы кезінде электролиз тәсілімен натрий гипофосфитіне дейін интенсификациялау процесі ұсынылды. Гипофосфиттің шығамы 20-30% -ға өседі. Кейінірек [101] бейтарап және қышқыл ортадағы күміс-амальгам матрицасы түріндегі фосфор фосфорлы және фосфор қышқылдарына дейін шамамен 100% ток бойынша шығыммен тотығатыны көрсетілген. Мысалы, күкірт қышқылының ерітінділерінде фосфор қышқылының шығымы 55-61% -ды, фосфорлы қышқылының шығымы - 32-38% -ды, фосфорлылау қышқылының шығымы - 3% -ды құрайды (2.1-кесте).

Кесте 2.1- Ақ фосфордың анодтық тотығу нәтижелері

| Элек-<br>тролит      | Концен-<br>трация,<br>моль/дм <sup>3</sup> | Ток<br>тығыздығы,<br>А/см <sup>2</sup> | Өнімдергекелетін ток<br>тығыздығыныңүлесі,<br>А/см <sup>2</sup> |                                |                                | Шығым, %                       |                                |                                |
|----------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                      |                                            |                                        | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                  | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> |
| Натрий<br>гидроксиді | 0,01                                       | 0,002                                  | 0,0019                                                          | 0,0003                         | 0,00003                        | 95                             | 15                             | 1,5                            |
| Натрий<br>сульфаты   | 0,5                                        | -                                      | -                                                               | -                              | -                              | -                              | -                              | -                              |

|                |       |        |        |        |         |    |    |   |
|----------------|-------|--------|--------|--------|---------|----|----|---|
| Күкірт қышқылы | 0,055 | 0,0051 | 0,0031 | 0,0018 | 0,00015 | 61 | 35 | 3 |
| Күкірт қышқылы | 0,57  | 0,0019 | 0,0012 | 0,0006 | 0,00005 | 64 | 32 | 3 |
| Күкірт қышқылы | 0,5   | 0,0097 | 0,0053 | 0,0037 | 0,0003  | 55 | 38 | 3 |

[102] еңбекте және [103,104] патенттерінде фосфорлы қышқылын алу процесі сипатталған. Авторлар ақ фосфорды электролиздеу кезінде галогенсутекті қышқылдардың сулы ерітіндісінде бастапқыда фосфор тригалогенидтері түзіледі, содан кейін олар фосфорлы қышқылын түзе гидролизделеді деп көрсеткен. Қоспалар ретінде фосфордың өзге қышқылдарының (ортофосфор, фосфорлылау және басқалар) аздаған мөлшері түзіледі. Бірқатар факторлардың процестің шығымына және селективтілігіне әсері зерттелді. Фосфордың ерігіштігін арттыру үшін сулы ерітіндісіне сумен араласпайтын еріткіштер - алкандар, хлоркөмірсутектер, галоидобензол және т.б. қосылады. Сулы ерітінді:сусыз еріткіштің арақатынасы: 1:1-ден 5:1-ге дейін; фосфор:еріткіш арақатынасы 1:1-ден 20:1-ге дейін құрайды. Катод ретінде графит пайдаланылады. Галоидсутегі циклге қайта қатысады, процесс 45-150 °С температурада, 6-8 В кернеуде жүргізіледі, 2.2 -кестеде ақ фосфордың тікелей емес электрохимиялық тотығуын зерттеу бойынша мәліметтер келтірілген.

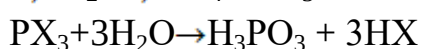
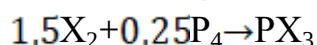
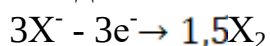
Кесте 2.2 - Ақ фосфордың тікелей емес электрохимиялық тотығу нәтижелері (су ерітіндісінің көлемі 40 см<sup>3</sup>, еріткіш 200 см<sup>3</sup>, ток күші 10 А) [102]

| Фосфор мөлшері, г | Галоген-сутекті қышқыл | Еріткіш                       | Температура, °С | Өнімдерді бөлу, %              |                                              |                                | Үшпайыздық қышқылдардың ток бойынша шығымы | Конверсия, % | Ұзақтық, сағ. |
|-------------------|------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|--------------|---------------|
|                   |                        |                               |                 | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> | H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |                                            |              |               |
| 41                | HBr                    | -                             | 70-77           | 50                             | 9                                            | 41                             | 59                                         | 42           | 10            |
| 40                | HI                     | -                             | 70-75           | 63                             | 10                                           | 27                             | 55                                         | 43           | 10            |
| 20                | HCl                    | CHCl <sub>3</sub>             | 56              | 64                             | 0                                            | 36                             | 78                                         | 60           | 5             |
| 104,5             | HBr                    | CHCl <sub>3</sub>             | 56              | 80                             | 5                                            | 15                             | 85                                         | 70           | 25            |
| 20,5              | HI                     | CHCl <sub>3</sub>             | 56              | 80                             | 12                                           | 8                              | 86                                         | 74           | 5             |
| 20                | HI                     | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 70              | 75                             | 11                                           | 13                             | 85                                         | 73           | 5             |

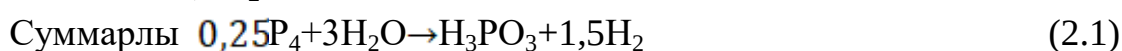
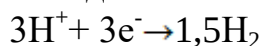
2.2-кестенің мәліметтерінен көрініп тұрғандай, фосфордың ең жоғары конверсиясы ток бойынша 86% кезінде 74% құрайды. Авторлардың айтуынша, булау және кристалдау арқылы бөлінген фосфорлы қышқылының тазалығы - 96%. Графит анодында фосфорлы қышқылдың тотығуы кезінде йодсутекті қышқылдың қатысында оның 5,4 сағат ішінде ортофосфорлы қышқылға айналады. Қоспалар ретінде гипофосфор қышқылы (H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) түзіледі.

Авторлар реакциялардың жалпы схемасын былайша ұсынады:

Анодта:



Катодта:



Сондай-ақ фосфор шламын ток тығыздығы 100-300 А/см<sup>2</sup> кезінде 0,01-0,032 г/дм<sup>3</sup> концентрациялы натрий хлориді ерітіндісінде электролиздеу жолымен өңдеу процесі патенттелген[105].

Фосфор құймаларының никельмен және темірмен анодтық тотығуы кезінде фосфор қышқылдарын алу бойынша зерттеулер жүргізілген [106-108], бұл, мысалы, фосфор өнеркәсібі қалдықтарын залалсыздандыру кезінде практикалық мәнге ие. [106] жұмыста никель құймасының фосформен анодты поляризациясы кезінде күкірт қышқылы ерітіндісінде «химиялық» деп аталатын никель түрінде пассивті аймақ байқалмағаны көрсетілген.

Потенциалдар мәні +0,3-тен +1,1 В аралығында фосфор фосфаттарға дейін және жартылай фосфиттерге дейін (нақтырақ айтқанда тиісті қышқылдарға дейін) тотығады. Феррофосфордың электрохимиялық еруі [107] айтарлықтай поляризациямен өтеді, ол  $HCl > H_2SO_4 > HNO_3 > H_3PO_4$  қатарында кемиді.

Анодты қисықтарда ең жоғары (1,25 В) және тежеу (1,8 В) аймақтары бар.

Авторлар процестің тежелуін беттік қабаттың темір мен фосфордың қиын еритін қосылыстармен пассивтелуімен байланыстырады. Транспассивті аймақта феррофосфор фосфор қышқылын түзе ериді. Хлорлысутегімен қаныққан сусыз спирттердегі анодты тотығу триалкилфосфаттардың түзілуіне әкеледі.

Феррофосфорды күкірт қышқылы ерітінділерінде анодты ерітіп, фосфорлы қышқылын алу тәсіліне авторлық куәлік [109] алынған.

Индий фосфидінің электрохимиялық қасиеттері туралы [108] еңбекте зерттелген. Авторлар р-типті индий фосфидінен катодта фосфин бөлінетіндігін, анодта - фосфорлы қышқылға дейін тотығады (ток қатысынсыз индий фосфиді ерімейді).

Келтірілген жұмыстардың авторлары гипофосфиттер мен фосфор қышқылын алуға практикалық ызығушылық жоғары екендігін көрсетті, бірінші жағдайда металдарды химиялық тұндыру кезінде, екінші жағдайда пестицидтер, экстрагенттер және т.б. ретінде пайдаланылатын әртүрлі фосфорорганикалық қосылыстарды синтездеу үшін кеңінен пайдаланылады.

**Фосфор және оның қосылыстарының полярографиясын аналитикалық қолдану.** Фосфор және оның қосылыстарының полярографиясын, оларды аналитикалық анықтау үшін қолдану бірқатар авторлардың назарын аударды. Бұл, бірінші кезекте, құрамында фосфор бар пестицидтерді, тыңайтқыштарды және т.б. пайдаланумен байланысты суда, ауада фосфор қосылыстарының қалдықтарын анықтау қажеттілігімен байланысты.

Бұл бөлімде фосфор атомының және онымен тікелей байланысты топтардың (радикалдардың) полярографиялық белсенділігіне байланысты процестер қарастырылады.

Фосфордың қарапайым қосылыстарынан ақ (сары) фосфордың полярографиялық тотықсыздану мүмкіндігі зерттелген [110,111]. Толқын биіктігі, спиртті ерітінділерді немесе ацетонитрил мен диметилформамидтегі ерітінділерді қолдану кезінде  $(1-20) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> фосфор концентрациясына пропорционалды екендігі көрсетілді. Бұл тәуелділікті аналитикалық мақсаттарда қолдану ұсынылады.

Полярографиялық әдіс фосфор үшхлориді мен хлортотығын жеке анықтауға жарамды [112]. Анықтау, құрғатылған апротонды еріткіште (ацетонитрил) төртіншілік аммоний тұзы фонында жүргізіледі.

Фосфор үшхлоридін анықтаудың екінші варианты [12] оның гидролизатын суда полярографиялауға негізделген.

Полярографиялық әдіс құрамында оттегі бар фосфор тұздарының натрий тұздарын анықтау үшін қолданылуы мүмкін [12]. Еріткіш ретінде донор протон-фенол қосылған сусыз глицерин пайдаланылады. Шекті ток тұздардың  $5 \cdot 10^{-3}$ -ден  $2,5 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup> дейін концентрацияларында пропорционалды. Тұздардың бинарлық қоспаларында толқынның бұрмалануы байқалады.

КСРО-да фосфор үшбромидін [113] және фосфор тиоүшхлоридін [114] анықтау тәсілдері патенттелген. Полярографиялауды құрғатылған апротонды еріткіштерде (ацетонитрилде) аммонийдің төртіншілік тұздары фонында потенциалы нольден минус 2 В дейінгі интервалда (сынап түбіне қатысты) жүргізеді.

Фосфорлы қышқыл су және сусыз ерітінділерде полярографиялық жолмен анықталуы мүмкін. Шекті ток  $(0,3-1,5) \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> концентрация шегінде пропорционалды.

Жинақталатын полярографияның көмегімен [12] P(0), P(III), P(V) түрлі валенттіліктегі фосфорды анықтау ұсынылады. Анықтау, абсолютті этанолда қосу әдісімен  $7 \cdot 10^{-4}$ ,  $4 \cdot 10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup> концентрациясына дейін жүргізеді.

Фосфордың органикалық қосылыстарынан анықтаудың полярографиялық әдісі бірқатар заттар үшін ұсынылған.

Мысалы, төртіншілік фосфоний-иодид фенилтриметилфосфоний және иодид-тетра- (ортотоллил) фосфоний тұздарын анықтау ұсынылады [12]. Төртіншілік фосфоний (фон) тұзы анықтауға кедергі келтірмейді.

Полярограммаларды түсіру 98%-ті этанолда жүргізіледі, шекті диффузиялық ток  $(1-3) \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> интервалды концентрацияға пропорционалды. Максимумдарды басу үшін метилцеллюлоза қосылады.

0,0-дибутил-1,1,1-үшхлорметилфосфонатты (хлорэф-40 пластификатор негізі) анықтау әдісі сипатталған [115]. Тетраэтиламмоний фонында 50% сулы метанолды ерітіндіде полярографиялайды. Моно-, ди- және трибутилфосфит қоспалары анықтауға кедергі келтірмейтіні, анықтаудың салыстырмалы қателігі 5%, талдау ұзақтығы 25 минут көрсетіледі.

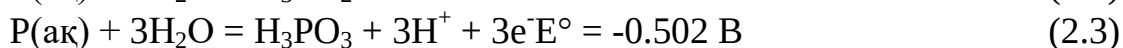
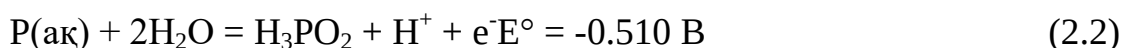
Наньо [116] бірқатар пестицидтердің - фосфорорганикалық эфирлердің осциллополярографиялық қасиетін зерттегеннен кейін, оларды анықтау әдісін ұсынады, олар электродта, тұз қышқылы мен оның тұздарының фонында спирттермен және ацетонмен (1:1) су қоспаларында, заттардың электродта адсорбциясына (десорбциясына) байланысты катодты пиктердің пайда болуына негізделген. Автордың пікірінше, концентрация интервалы  $0,3 \cdot 10^{-6}$ -нен  $9,8 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> дейін құрайды. Құрамында P=S байланысы бар эфирлер үшін пиктердің биіктігі, P=O байланысына қарағанда анғұрлым төзімді.

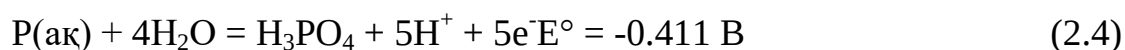
Осциллополярограммаларда сыйымдылық тісшелерінің түзілуіне құрамында фосфор бар флотореагенттерді - алкилфосфон қышқылдарының (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) натрийлі тұздарын, олардың толық емес эфирлерін және алкилтиофосфаттарын анықтау әдісі негізделген [116].

## 2.2 Элементті ақ фосфордың қышқыл ерітінділердегі анодты қасиеттері

Ақ және қызыл модификациялы элементті фосфордың электродты реакциялары, атап айтқанда анодты реакциялары, фосфор химиясының нашар зерттелген саласы болып табылады. Белгілі деректер [78] аз ақпаратты және іс жүзінде процестің мәнін ашпайды. Осыған байланысты [118] зерттеу жұмысында элементті фосфордың электродты реакцияларына әртүрлі факторлардың әсерін зерттеген. Сонымен қатар термиялық шламды қышқылдың қоспасының негізгі құрамдас бөлігі ретінде фосфордың толық тотықпаған формасы— гипофосфит-ионының тотығуын зерттеген.

Ақ фосфордың анодты поляризация қисығында, күкірт қышқылды ортада платина электродында +0,7 және +1,2 В потенциалдарда екі толқын байқалады. Бірінші толқын ақ фосфордың тотығу процесіне сәйкес келеді. Екінші толқын фон қисығында да бар. Оның басталу потенциалы оттегінің бөліну потенциалынан теріс және [118] бойынша платинадағы оттегінің адсорбциялану толқыны немесе оттегінің «алдын ала толқыны» болып табылады. Элементті ақ фосфордың анодты тотығуы келесі реакциялар бойынша жүруі мүмкін:





Поляризациялық қисықтардан көрініп тұрғандай, элементті ақ фосфордың күкірт қышқылы ерітінділердегі анодты тотығуы жоғары асқынкернеулікпен жүреді.

Қышқыл ерітінділерде +0,7 В потенциалдар аймағында платина электродының бетінде келесі реакцияға сәйкес оксидті қабық түзілетіні белгілі [78]:



Электрод бетінде түзілген  $\text{Pt}_x\text{O}_y$  оксидті қабат атомдық оттегіні адсорбциялау қабілетіне ие. Келесі жұмыста [78] платина электродының бетінің күйі мен ондағы анодты тотығу реакциялары арасында байланыс орнатылған.

Егер электрохимиялық тотығу, тотыққан заттағы оттекті баланстың өзгеруімен жүрсе, онда оттегі беттік платина тотықтарының хемсорбцияланған қабаттарынан түсетіндігі көрсетілген. Бұл жағдайда адсорбцияланған оттегінің разрядтаушы ионмен немесе молекуламен әрекеттесу әктісі тұтастай электрохимиялық процестің жылдамдығын анықтайтын кезең ретінде қабылданады. Осыған байланысты, фосфордың тотығу жылдамдығын анықтайтын саты, осы потенциалдар аумағында платинада электрохимиялық адсорбцияланған оттегімен фосфордың тотығу реакциясы болып табылады деп болжауға болады. Осы болжамға сүйене отырып, ақ фосфордың анодты тотығу механизмін келесідей көрсетуге болады:



Анодты поляризациялық қисықтарын температуралық-кинетикалық әдіспен өңдеу арқылы активтендіру энергиясы есептелді [118]. Активтендіру энергиясының мәндері 2.3-кестеде келтірілген.

Кесте 2.3 - Элементті ақ фосфордың тотығуының активтендіру энергиясының мәндері (кДж/моль) [50-90°C кезінде күкірт және фосфор қышқылдарының 3,06 М ерітінділерінде және 15 мг фосфор үлгісінде)

|                         |                      | 1      | 2      | 3      | 4      |
|-------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $\Delta E, \text{В}$ | 0,850  | 0,875  | 0,900  | -      |
|                         | $E_{\text{акт}}$     | 29,866 | 28,350 | 28,081 |        |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ | $\Delta E, \text{В}$ | 0.850  | 0.875  | 0.900  | 0.926  |
|                         | $E_{\text{акт}}$     | 72.173 | 66.909 | 64.179 | 62.207 |

Алынған активтендіру энергиясының мәндері 28,08 - 29,86 кДж/мольге тең және диффузиялық-кинетикалық поляризация режимін көрсетеді.

Ақ фосфордың анодты тотығу жылдамдығына фонды электролиттің концентрациясы айтарлықтай әсер етеді. Шекті ток шамасын— күкірт қышқылының концентрациясы координаталарында құрылған тәуелділік, 3,06 М аймағында анық көрінетін максимум арқылы өтеді. Бұл концентрация аймағы, ерітіндінің анағұрлым жоғары меншікті өткізгіштігіне сәйкес келеді, ол құрамдас иондардың белсенділік коэффициенттерінің жоғары мәнін көрсетеді. Осыған байланысты, электрод бетінде адсорбцияланған тотықтырғыш — оттегінің мөлшері электролит концентрациясына байланысты деп болжауға болады. Оның 3,06 М дейін өсуімен процестің жылдамдығы артады. Қышқылдықтың одан әрі жоғарылауымен иондардың белсенділігі төмендейді, бұл процесс жылдамдығының төмендеуіне әкеледі. Күкірт қышқылының концентрациясының жоғарылауымен оттегінің бөлінуінің ас кернеулігі заңды артады.

Автор [78] фосфордың анодты тотығуын фосфор қышқылы ерітіндісінде зерттеген. Алынған қисықтардың табиғаты іс жүзінде күкірт қышқылы ерітінділерінде алынған қисықтармен бірдей.

Фосфордың тотығуы +0,7 В потенциалдар аймағында басталады. Анодты потенциал мәні +1,2 В кезінде фонды поляризациялық қисығында оттегінің адсорбциялану толқыны байқалады, бірақ фосфордың қатысында жоғалады.

Фосфордың тотығуының шекті тогының шамасы күкіртқышқылды электролитіндегі сияқты фосфор қышқылы ерітіндісінде фон концентрациясына байланысты. Ең жоғары ток мәні 3,06 М фосфор қышқылы концентрациясына сәйкес келеді.

Активтендіру энергиясының жоғары мәндері, ақ фосфордың платина электродында фосфор қышқылы ерітіндісінде анодты тотығу процесі кинетикалық режимде жүретінін көрсетеді.

Алынған мәліметтерге сүйене отырып, мынаны айтуға болады: электролиттің табиғаты ақ фосфордың анодты тотығу процесіне іс жүзінде әсер етпейді. Күкірт және фосфор қышқылдарының ерітінділерінде де фосфордың тотығуы бірдей механизммен жүреді. Барлық қолданылатын электродтардың (қорғасын, графит, платина) арасында ақ фосфор тек платина электродында оттегі бөліну потенциалына дейін тотығатыны анықталды.

### **2.2.1 Ақ фосфордың сулы ерітінділерде гальваностатикалық жағдайда анодты тотығуы**

Фосфор және оның қосылыстары өндірісте, ауыл шаруашылығы және тұрмыста кеңінен қолданыс тапқан. Фосфордың бірнеше модификациясы бар: ақ (сары) фосфор,  $\alpha$ - және  $\beta$ - формадағы кристалды фосфор, одан басқа

кристалды қызыл, аморфты және қара кристалды фосфор. Бұлардың жалпы қасиеттері бірдей болғанымен, әрқайсысының өз ерекшеліктері бар, бұлардың ішіндегі ең тұрақты модификация – қызыл фосфор.

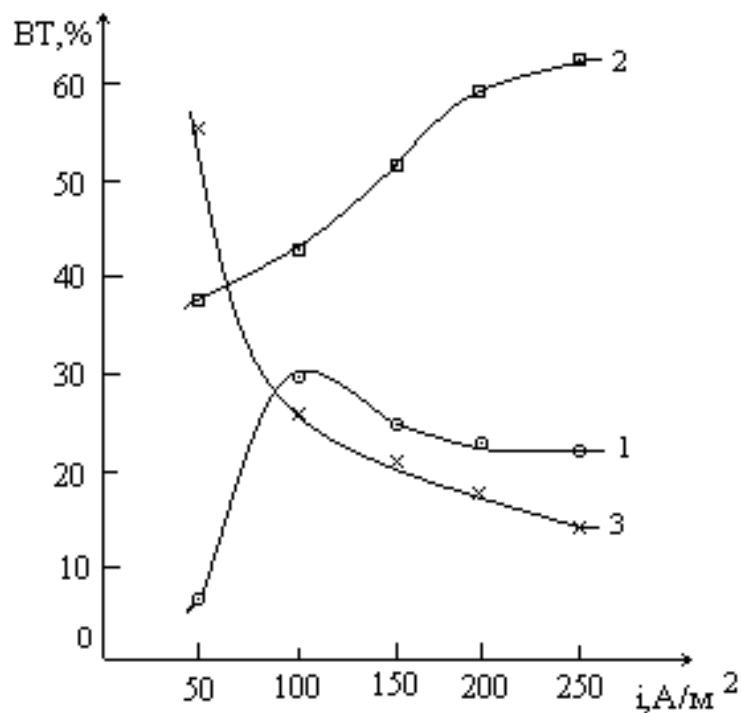
Әдебиеттерден белгілі – фосфор ток өткізбейді, демек - диэлектрик. Сол себепті оның электрохимиялық қасиеттерін зерттеу тіптен мүмкін емес деп келген. Көптеген зерттеулер элементті фосфордың емес, оның қосылыстарының сулы ерітінділерде тотығы-тотықсыздану қасиетін зерттеуге бағытталған.

Элементті фосфор көптеген органикалық ерітінділерде жақсы ерігендіктен, оның электрохимиялық қасиеті органикалық орталарда зерттелген. Бұл бағытта жүргізілген жұмыстар аз емес.

Құрамында сары фосфор бар қалдықтардың суспензияларын поляризациялау - бұл өндіріс қалдықтарын залалсыздандыру және олардан пайдалы заттарды алу бағытында ғылыми-зерттеу жұмыстары жүргізіліп, олардың нәтижелері мақала түрінде баспаларда жарияланып, олардың ғылыми жаңалықтары бірнеше патенттермен қорғалған болатын [120-124].

**Ақ фосфордың қышқылды сулы ерітінділерде гальваностатикалық жағдайда анодты тотығуы.** Элементті ақ фосфордың электрохимиялық қасиетін зерттеу үшін гальваностатикалық жағдайда электролиз тәсілімен жүргізілді. Электролиз бөлме температурасында жүргізілді. Анод ретінде фосфор-графит композициялы электроды (50%:50% қатынаста), ал катод ретінде графит қолданылды. Тәжірибелер шыны ұяшықта анод – катод кеңістігі МК – 40 катионитті мембранасымен бөлінген жағдайда жүргізілді. Электролит ретінде тұз қышқылының 0,25-1,25 моль/л аралығындағы концентрацияларының ерітінділері қолданылды. Электролизден кейін ерітіндіде түзілген гипофосфит, фосфит және фосфат иондарының мөлшері титриметриялық және фотоколориметриялық әдістермен анықталды.

Элементті фосфордың анодты тотығуына ток тығыздығының әсері 2.1-суретте көрсетілген [124].



1 –  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , 2 –  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ , 3 –  $\text{PO}_4^{3-}$

Сурет 2 – Элементті фосфордың тотығуының ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері:  $[\text{HCl}]$ -1.0 моль/л;  $\tau$ -0.25; C:P –50:50

Электролиз шарттары: электролиз ұзақтығы 0,25 сағат, электролит концентрациясы –1,0 моль/л. Токтығыздығы жоғарылаған сайын фосфат – иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы 57% - дан 35%дейін төмендейді. Бұл, токтығыздығы жоғарылаған сайын анодтағы газ түріндегі хлордың бөлінуінің күшеюімен байланысты. Осының нәтижесінде активті хлордың молизациялау жылдамдығы, оның фосформен өзара әрекеттесу жылдамдығынан жоғары болады және газ тәрізді хлор реакция (1.54-реакция) сферасынан шығып кетеді де, фосфордың тотығуының ток бойынша шығымы төмендейді.

Фосфор –графит электродындағы фосфордың анодты тотығуына электролит концентрациясының әсері, ток тығыздығы  $100 \text{ A/m}^2$  және электролиз ұзақтығы 0,25 сағат кезінде жүргізілді. Тұз қышқылы ерітіндісінің концентрациясының жоғарылауы, элементті фосфордың тотығуының ток бойынша шығымына оң әсер етеді. Элементті фосфордың тотығуының максимальды мәні 1,25 моль/л кезінде жетеді және ерітіндіде түзілген фосфат-иондардың ток бойынша шығымы 60% құрайды, яғни ерітіндіде түзілген гипофосфит- және фосфит – иондары фосфат –иондарға дейін тотығып үлгереді де, нәтижесінде ток бойынша шығым артады. Мұны, ерітіндідегі хлорид – иондардың каталиттік әсер етуімен деп түсіндіруге болады.

Сондай-ақ, элементті фосфордың тотығуының ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері де зерттелді. Электролиз ұзақтығы 025 ден 1,25 сағат интервалда өзгертілді. Электролиз ұзақтығы жоғарылаған сайын, фосфат – иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы жоғарылайды, яғни қарастырылып отырған интервалдарда ерітіндідегі хлорид-иондар тотығу процесіне қолайлы жағдайлар жасайды. Бұл кезде фосфит – иондарының түзілуі баяу жоғарылайды, ал гипофосфит – иондарының түзілуі төмендейді, яғни түзілген гипофосфит – иондар фосфит – иондарға айналады, одан ары қарай түзілген фосфит - иондар толығымен фосфат – иондарға дейін тотыға алмайды, себебі, ұзақ уақыт электролиз барысында электродтың бұзылуына әкелетін электролиттің Джоульдік жылу есебінен қызуы байқалады.

Элементті фосфордың хлоридті ерітінділерде анодты тотығуы жоғарыда келтірілген 1.54-1.57 реакциялармен түсіндіруге болады.

Реакцияның тепе-теңдік константасы

$$K = \frac{[H^+][Cl^-][HOSCl]}{Cl_2} \quad (2.9)$$

25°C кезінде  $3,9 \cdot 10^{-4}$  құрайды. Хлор мен сутегі иондарының концентрациясының жоғарылауымен хлорлылау қышқылының концентрациясы төмендейді. Сонымен, фосфор-графит электроды құрамындағы фосфор электролизердің анод кеңістігінде хлормен және хлорлылау қышқылмен келесі реакциялар бойынша тотығуы мүмкін. Реакциялардан көрініп тұрғандай, хлор –ионы қайта түзіледі, яғни процесс каталитті.

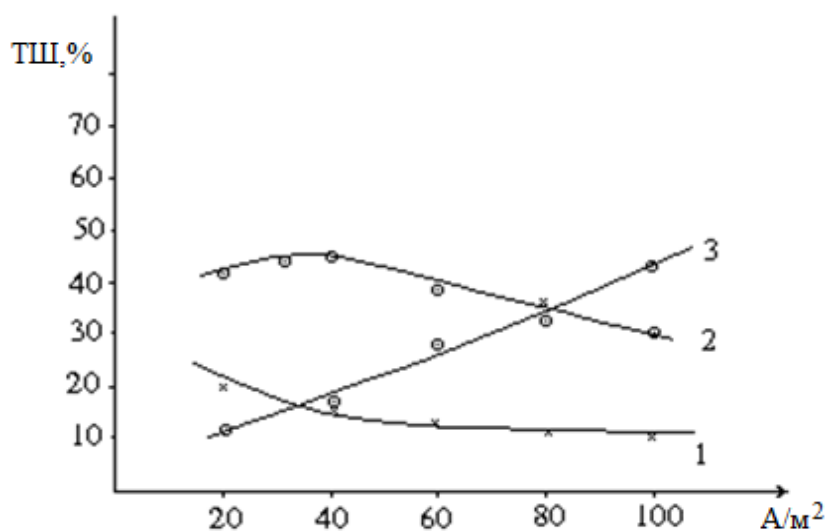
Сонымен, тұз қышқылы ерітіндісінде элементті ақ фосфордың анодты тотығуы фосфор-графит электроды түрінде алғаш зерттелді. Тотығудың негізгі өнімі ретінде гипофосфит-, фосфит– және фосфат – иондар түзілетіндігі анықталды. Барлық жағдайларда түзілген фосфат – ионның мөлшері, гипофосфит– және фосфит – иондарының мөлшерінен жоғары. Тотығу процесінің оптимальды жағдайларында фосфордың тотығуының ток бойынша шығымы 68% құрайды.

Осыған ұқсас зерттеулер күкірт қышқылы ерітіндісінде де жүргізілді. Фосфор-графит композициялық электроды құрамындағы ақ фосфордың анодты еру процесінің жылдамдығы хлоридті ерітінділерге қарағанда баяу және төмен шығыммен жүретіндігі анықталды.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде элементті фосфордың анодты тотығуының ток бойынша шығымына ток тығыздығының, электролит концентрациясы, электролиз ұзақтығының әсері зерттелді.

Ток тығыздығын  $20 \text{ A/m}^2$  - дан  $100 \text{ A/m}^2$  –қа дейін арттырғанда, фосфат – иондардың түзілуінің ток бойынша шығымы жоғарылайды (2.2 - сурет), яғни қарастырылып отырған интервалда ток тығыздығының жоғарылауы, фосфат-иондарының түзілуіне оң әсер етеді, ал гипофосфит – және фосфит –

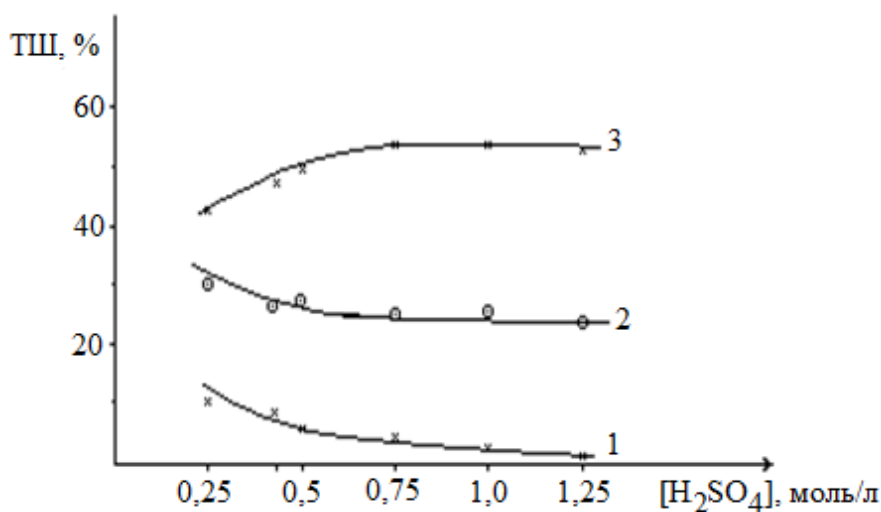
иондарының түзілуі төмендейді, мұны қосымша реакцияның күшеюімен оттегінің бөлінуімен түсіндіруге болады.



1 –  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ; 2 –  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ; 3 –  $\text{PO}_4^{3-}$

Сурет 2.2 – Күкірт қышқылы ерітіндісінде элементті фосфордың анодты тотығуына ток тығыздығының әсері:  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.25$  моль/л.,  $\tau = 0.25$  сағ.,  $(\text{C:P}) = 50:50$

Күкірт қышқылының концентрациясы жоғарылаған сайын, гипофосфит – иондарының түзілуі 10% - дан 1%-ға дейін төмендейді, ал фосфит- және фосфат-иондарының түзілуі бастапқыда жоғарылайды және 0,75 моль/л концентрациясында өзінің максимальды мәніне жетіп, сәйкесінше 28% және 52% құрайды (2.3-сурет). Күкірт қышқылының концентрациясының одан ары жоғарылауы, элементті фосфордың тотығуының ток бойынша шығымына әсер етпейді.



1 –  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , 2 –  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ , 3 –  $\text{PO}_4^{3-}$

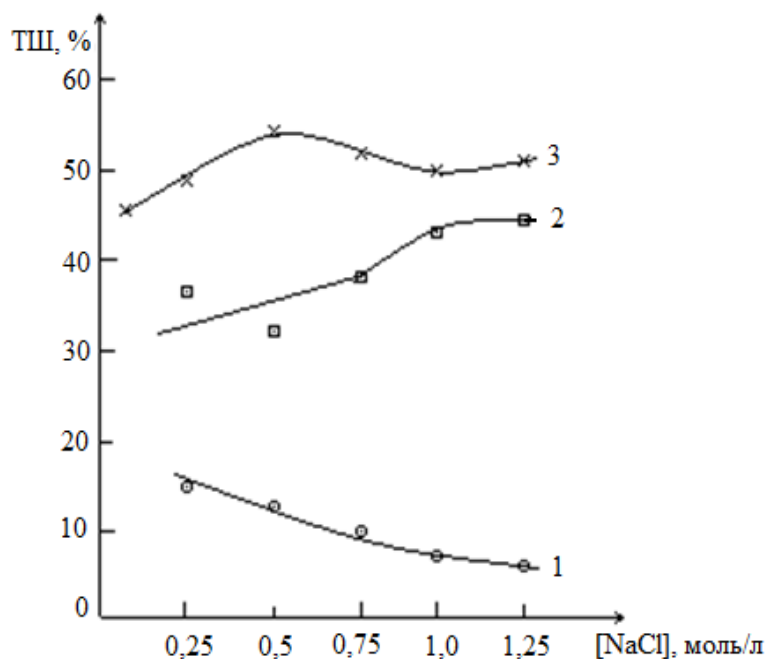
Сурет 2.3 – Элементті фосфордың анодты тотығуына күкірт қышқылы ерітіндісі концентрациясының әсері:  $i=100 \text{ А/м}^2$ ,  $\tau - 0.25 \text{ сағ.}$ ,  $(\text{C:P}) = 50:50$

**Ақ фосфордың бейтарап (NaCl) ерітінділерде гальваностатикалық жағдайда анодты тотығуы.** Әдебиеттерге сәйкес [45], шламдағы элементті фосфор натрий хлориді ерітіндісінде жақсы тотығады. Осы мақсатта натрий хлориді ерітіндісіндегі фосфордың электрохимиялық тотығуы зерттелді.

Натрий хлориді ерітіндісіндегі фосфор-графит электродты қолданып элементті фосфорды тотықтыру бойынша жүргізген алдын ала тәжірибелер фосфордың тотығуының ток бойынша шығымы айтарлықтай жоғарылайтындығы, ал натрий сульфаты ерітіндісіндегі фосфор-графит электроды құрамындағы фосфордың анодты тотығуы 10%-дан аспайтын аз мөлшерде болатынын көрсетті.

Осыған байланысты натрий хлориді ерітіндісіндегі элементті фосфор тотығуына электролит концентрациясының, ток тығыздығының және электролиз ұзақтығының әсері зерттелді.

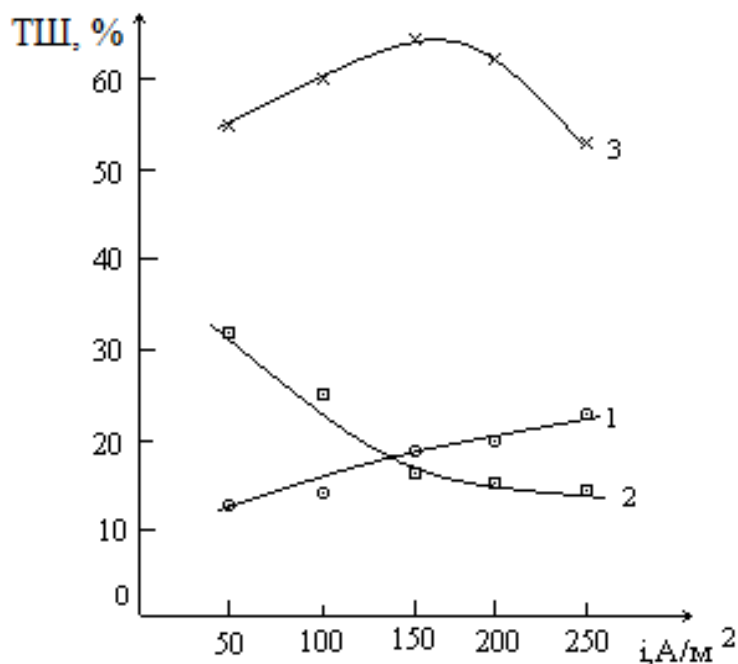
Натрий хлориді ерітіндісінің концентрациясының жоғарылауымен элементті фосфор тотығуының ток бойынша шығымы бастапқыда 72% (0,5 моль/л электролит концентрациясы кезінде) күрт артады, содан кейін электролит концентрациясының жоғарылауымен өзгеріссіз қалады (2.4-сурет).



1 –  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , 2 –  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ , 3 –  $\text{PO}_4^{3-}$

Сурет 2.4 – Элементті фосфордың анодты тотығуына натрий хлориді ерітіндісі концентрациясының әсері:  $i=100 \text{ А/м}^2$ ,  $\tau=0,25 \text{ сағ.}$ ,  $\text{C:P}=50:50$

Тотығу процесінің ток бойынша шығымының ток тығыздығына тәуелділігі максимум арқылы өтеді.



1 –  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , 2 –  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ , 3 –  $\text{PO}_4^{3-}$

Сурет 2.5 – Элементті фосфордың анодты тотығуына ток тығыздығының әсері:  $[\text{NaCl}]$ -0,5 моль/л,  $\tau$ -0,25 сағ., С:Р-50:50

150 А/м<sup>2</sup> ток тығыздығы аймағындағы күрт максимум анодта хлор түзілу қарқындылығымен түсіндіріледі, нәтижесінде ток тиімділігі артады. Ток тығыздығы 200 А/м<sup>2</sup> және одан жоғары мәндерден бастап ток бойынша шығым 52% дейін төмендейді. Электролиз ұзақтығының 0,5 сағатқа дейін ұлғаюымен фосфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы артады, бұл осы аралықтарда ерітіндіде түзілген хлорид-иондары тотығу процесіне қолайлы екенін көрсетеді.

Сонымен, оңтайлы жағдайларда,  $[\text{NaCl}] = 0,5$  моль/л,  $i = 150$  А/м<sup>2</sup> және  $\tau = 0,5$  сағ. кезінден натрий хлоридінің ерітіндісіндегі фосфор-графит композициялы электрод құрамындағы элементті фосфордың тотығуы жоғары жылдамдықпен жүреді және ток бойынша шығым 76% құрайды.

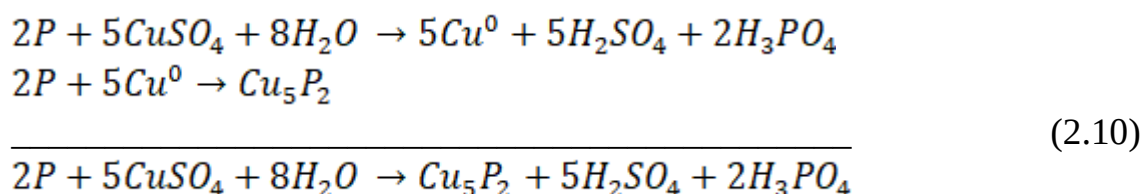
### 2.3 Ақ фосфордың екі валентті мыс иондарымен әсерлесуі

Ақ фосфор өлшендісіне екі валентті мыс сульфатының ерітіндісі қосылады. Процесс 60°C температурада қатты араластыра отырып жүргізіледі. Алынған тұнба рентгендік дифракциялық талдау арқылы анықталды, ол реакция нәтижесінде мыс фосфиді түзілгенін көрсетті. Сонымен қатар, тұнба мен фильтраттың құрамындағы мыс пен фосфорға химиялық талдау жасалды [126].

Кесте 2.3 – Реакция өнімдерін химиялық талдау нәтижелері

| № | Фосфор өлшендісі | Тұнба салмағы | Ерітіндідегі фосфор мөлшері, г | Тұнбадағы Cu:P ара қатынасы | T, °C | Тұнбадағы Р мөлшері, г |
|---|------------------|---------------|--------------------------------|-----------------------------|-------|------------------------|
| 1 | 0,4280           | 1,3357        | 0,2091                         | 5,101                       | 60    | 0,2186                 |
| 2 | 0,3753           | 1,1561        | 0,1868                         | 5,133                       | 60    | 0,1885                 |
| 3 | 0,4585           | 1,3925        | 0,2300                         | 5,094                       | 60    | 0,2285                 |
| 4 | 0,2841           | 0,8710        | 0,1416                         | 5,133                       | 60    | 0,1425                 |
| 5 | 0,3570           | 1,0901        | 0,1791                         | 5,127                       | 60    | 0,1779                 |
| 6 | 0,3401           | 1,0627        | 0,1675                         | 5,157                       | 60    | 0,1726                 |
| 7 | 0,4075           | 1,3192        | 0,1912                         | 5,098                       | 60    | 0,2163                 |
| 8 | 0,5361           | 1,6948        | 0,2597                         | 5,131                       | 60    | 0,2764                 |

Талдау нәтижелеріне сүйене отырып, ақ фосфордың екі валентті мыс иондарымен әрекеттесуін сипаттайтын жалпы теңдеуді ұсынылды:



Реакция екі сатымен жүреді. Біріншісі, фосфордың екі валентті мыс иондарымен тотығыпмыс ұнтағын түзеді, ал екіншісі ұнтақтың элементті фосформен әрекеттесіп, мыс фосфидін түзеді. Жоғарыда келтірілген (2.1) теңдеу бойынша бастапқы фосфордың жартысы фосфат-ионына дейін тотығады, ал қалған жартысы фосфидпен байланысады.  $Cu_5P_2$  құрамды фосфидтегі мыстың фосфорға салмақтық қатынасы 5,12 құрайды. Мыстың фосфорға қатынасының тәжірибелік мәндері теориялық мәнге іс жүзінде сәйкес келеді (2.3-кесте). Бұл алынған фосфидтің құрамы  $Cu_5P_2$ -ге сәйкес келетіндігін көрсетеді. Фосфид  $Cu_5P_2$  әдебиетте сипатталмаған; сондықтан түзілген тұнба екі фосфидтің  $Cu_3P$  және  $Cu_2P$  қосындысы деп болжауға болады.

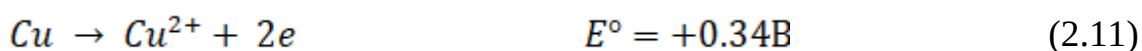
### 2.3.1 Фосфорлы шламдағы элементті фосфорды анықтаудың принципиялды жаңа әдісін жасау

**Элементті ақ фосфордан мыс фосфидін алу.** Жоғарыда атап өткеніміздей, мыс фосфидін синтездеудің бірнеше әдістерін әзірленді [127-130]. Жұмыста [127]/ бастапқы реагенттер ретінде мыс оксиді - фосфор салмақтық қатынасы 3,2-4,0:1 мөлшеріне сәйкес келетін элементті ақ фосфор мен екі валентті мыс оксиді қолданылды. Процесс 0,5-1,5 моль/л фосфор қышқылы ерітіндісінде 60°C температурада жүргізілді.

Алынған тұнба сүзіледі, жуылады және 100°C температурада кептірілді. Алынған фосфидтің құрамы, салмақтық %: фосфор – 1,82; мыс - 87,04. Мыс оксиді – фосфорсалмақтық қатынасы 3,2-4,0:1 етіп таңдау, 3,2-

ден төмен қатынаста реакцияға түспеген фосфор тұнбада, ал 4,0-ден жоғары қатынаста мыс оксиді қалуына байланысты. Сондықтан реакция толық жүруі үшін процесті көрсетілген аралықта жүргізу керек.

Басқа әдіс [128], 0,51 - 1,53 моль/л күкірт қышқылы ерітіндісінде қарқынды араластырып және температурасы 50-70°C кезінде ұсақ дисперсті, элементті қызыл фосфор мен мыс ұнтағының стехиометриялық мөлшерлерінің өзара әрекеттесу реакциясына негізделген. Алынған мыс фосфиді тұнбасының құрамы, салмақтық %: фосфор 12,0; мыс 88,3. Фильтраттағы фосфордың мөлшері, оның өлшендісінен 12%-дан аспайды. Фильтратта екі валентті мыс жоқ. Мыс фосфидін электрохимиялық алуда мыс доноры ретінде мыс анодтары қолданылды. Әдістің мәні мынада: мыс электродын анодты поляризациялау кезінде мыс келесі реакцияға сәйкес ериді:



содан кейін анод маңы қабатында мыс иондары фосформен (2.1) реакцияға сәйкес әрекеттеседі. Оңтайлы процесс шарттары: 1,02 моль/л фосфор қышқылы ерітіндісі; анодты токтың тығыздығы 400 А/м<sup>2</sup>; температурасы 25-55°C.

Ұсынылған әдіс 0,2 м<sup>3</sup> көлемдегі тәжірибелік қондырғыда сынақтан өткен. Сынақтар Жамбыл фосфор зауытында жүргізіліп, барлығы 150 кг техникалық мыс фосфиді өндірілді.

Басқа [131] жұмыста мыс бұйымдарының бетінде мыс-фосфор кұймаларын синтездеу әдісі ұсынылған. Мыс бетінде мыс-фосфор кұймасын тұндыру, 50-80°C температурада дисперсияланған элементті ақ фосфор (0,01-0,3 М) қатысында тұз қышқылы ерітіндісінде жүргізілді. Катодты токтың тығыздығы 5-50 д/м<sup>2</sup> аралығында ұсталды.

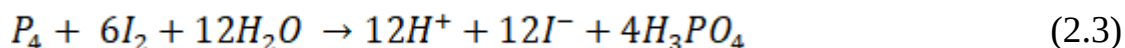
Дисперсияланған ақ фосфор катодпен соқтығысқанда фосфид-ионына дейін тотықсызданады және мыс электродының катод маңы кеңістігінде орналасқан бір валентті мыс иондарымен әрекеттеседі. Электродтың бетінде мыс-фосфор кұймасы тұндырылады да, оның құрамындағы фосфор мөлшері 8,0-9,5% құрайды. Барлық әзірленген әдістер КСРО авторлық куәліктерімен қорғалған [131].

**Фосфорлы шламдағы элементті ақ фосфорды анықтау.** Фосфатты шикізатты электротермиялық тотықсыздандыру арқылы элементті ақ фосфорды алу кезінде іс жүзінде болмай қоймайтын салдар фосфор шламының түзілуі болып табылады.

Жоғарыда атап өтілгендей, құрамында фосфоры бар шламдар түзілу жағдайларына қарай біріншілік және екіншілік болып бөлінеді. Біріншілік шламдардың құрамында 40-тан 70%-ға дейін элементті фосфор болады және олар фосфор-шикізатты тұндыру кезінде түзіледі. Екіншілік шламдар ағынды суларды мөлдірлеу кезінде, сондай-ақ біріншілік шламнан фосфорды су буымен айдау нәтижесінде пайда болатын дистилляция (кубты) қалдығы

пайда болады. Екіншілік шламдағы элементті фосфордың мөлшері 0,5-2% аралығында болады.

Өндірістің технологиялық регламенті алынған шламды аналитикалық бақылауды, атап айтқанда оның құрамындағы элементті фосфордың мөлшерін анықтауды талап етеді. Шламды элементті ақ фосфорға талдау, сулы қабаттан органикалық еріткіштермен, көбінесе күкіртті көміртегі немесе бензолмен алдын ала экстракциялау арқылы жүргізеді. Содан кейін сулы-органикалық ортада фосфор иодпен реакция арқылы тотығады:



Йодтың артық мөлшерін натрий тиосульфаты ерітіндісімен титрлейді. Бұл әдіс көп еңбекті, көп уақытты қажет етеді және негізінен екіншілік шламдарды талдау үшін қолданылады, өйткені біріншілік шламдарда фосфордың жоғары болуы, оны осы әдіспен талдауды қиындатады. Біріншілік шламдар үшін талдаудың техникалық әдістері әзірленген, ол фосфорды ауасыз айдау немесе орталықтан тепкіш фильтрация арқылы бөлуге негізделген [78, 132]. Бұл әдістер өте көп еңбекті қажет етеді, өрт қаупін тудырады және анықтау дәлдігі төмен.

Элементті ақ фосфордың екі валентті мыс иондарымен әрекеттесуін зерттеу нәтижелеріне сүйене отырып, шламдағы элементті фосфорды анықтаудың принципіалды жаңа әдісі жасап, ұсынылды [133]. Әдістің мәні реакция өнімдерінде бастапқы фосфордың тең сандық таралуында жатыр.

pH=0,1-6,0 диапазонында фосфор мыс иондарымен қатаң түрде (2.10)-реакцияға сәйкес әрекеттесетіні тәжірибе жүзінде анықталды. Жоғарыда келтірілген схема бойынша реакция жүруінің растығы, белгілі фосфор үлгілерін көптеген анықтаулармен, сонымен қатар алынған өнімдерді талдаумен расталды.

Мұқият араластырылған фосфорлы шламның аз мөлшері ыстыққа төзімді стаканға құйылады. Мыс сульфатының стандартты ерітіндісінің артық мөлшері қосылады және 50-60 °C температурада 20 минут бойы араластырылады. Егер ерітінді түссізденсе, мыс сульфаты тағы қосылады және араластыру 10-15 минут бойы жалғасады. Алынған тұнба алдын ала өлшенген фильтрде сүзіледі.

Фильтрат белгіленген көлемге жеткізіледі, ал қалдық мыс (I) мөлшерін белгілі әдіспен анықталады. Содан кейін мыс фосфиді құрамындағы фосформен байланысқан мыс (II) мөлшері есептеледі. Әрі қарай, (2.10) - теңдеуіне сүйене отырып, шлам сынамасындағы фосфор мөлшері реакцияның стехиометриясы негізінде келесі формула бойынша есептеледі:

$$P = 0.3903(m - m_1) = 0.3903\Delta m \quad (2.12)$$

мұндағы 0,3903 – есептелген стехиометриялық коэффициент;  $m$  – шламсынамасын талдау үшін алынған бастапқы мыс сульфаты ерітіндісіндегі мыстың (II) мөлшері, г;  $m_1$  – фильтраттағы қалдық мыс (II) мөлшері, г;  $\Delta m$  – фосфидпен байланысқан мыс (II) мөлшері, г.

Шламның құрамында элементті фосфордан басқа, әртүрлі металл оксидтері мен күйе көміртегінен тұратын минералды компонент де болатыны белгілі/127/. Мыс сульфаты ерітіндісімен өңдеген кезде шламның минералды құрамдас бөлігі өзгеріссіз қалады және сүзу кезінде түзілген фосфидпен бірге тұнбада толығымен қалады. Шламдағы фосфор талдауына минералды бөлік кедергі келтірмейді. Шлам сынамасындағы фосфордың пайызын анықтау үшін құрғақ шламның салмағын табу керек, ол келесідей есептеледі. Құрамында минералды бөлік болатын тұнбаны 100°C аспайтын температурада кептіреді және өлшейді. Содан кейін фосфидпен байланысқан мыстың салмағы ( $m$ ) тұнбаның салмағынан шегеріледі.

Одан ары алынған айырманың (2.12) формула бойынша шлам сынамасында анықталған фосфор салмағының жартысына қосылады, өйткені фосфордың тек 50% ғана фосфидпен байланысады, ал қалған бөлігі ерітіндіге өтеді. Құрғақ шламның мөлшері мына теңдеу арқылы есептеледі:

$$A, \text{г} = (a - \Delta m) + \frac{0,3903}{2} \Delta m = a - \Delta m(1 - 0,1951) = a - 0,8049\Delta m \quad (2.13)$$

Шлам сынамасындағы фосфордың пайыздық мөлшері мына формула бойынша есептеледі:

$$P, \% = \frac{0,3903(m - m_1) \cdot 100}{a - 0,8049(m - m_1)} = \frac{0,3903\Delta m \cdot 100}{a - 0,8049\Delta m} \quad (2.14)$$

мұндағы  $a$  – минералды бөлігі бар құрғақ қалдық массасы, г; 0,8049 – есептеу коэффициенті.

2.4-кестеде авторлар ұсынған және белгілі әдістерді пайдалана отырып, элементті ақ фосфордың белгілі мөлшерін анықтау нәтижелері берілген [78]. Көріп отырғандай, салыстырмалы қателік 3,5%-дан аспайды.

Кесте 2.4 - Ұсынылған және белгілі әдістер көмегімен ақ фосфордың белгілі мөлшерін анықтау нәтижелері

| № | Элементті фосфор өлшендісі, г | Ұсынылған әдіспен, г | Сал. қателік, % | Элементті фосфор өлшендісі, г | Белгілі әдіспен, г | Сал. қателік, % |
|---|-------------------------------|----------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------|-----------------|
| 1 | 0,2228                        | 0,2146               | 3,6             | 0,3618                        | 0,3495             | 3,3             |
| 2 | 0,3893                        | 0,3785               | 2,8             | 0,4233                        | 0,4087             | 3,9             |
| 3 | 0,3788                        | 0,3730               | 1,5             | 0,3772                        | 0,3651             | 3,2             |
| 4 | 0,3355                        | 0,3297               | 1,7             | 0,2978                        | 0,2879             | 2,7             |

|   |        |        |     |        |        |     |
|---|--------|--------|-----|--------|--------|-----|
| 5 | 0,4681 | 0,4582 | 2,1 | 0,4752 | 0,4660 | 1,9 |
| 6 | 0,2543 | 0,2464 | 3,1 | 0,3267 | 0,3224 | 1,3 |
| 7 | 0,3193 | 0,3113 | 2,5 | 0,3918 | 0,3823 | 2,4 |

Кесте 2.5 - Ұсынылған және белгілі әдістерді қолдана отырып, шламдағы фосфорды анықтау нәтижелері (%)

| № | Шлам өлшендісі, г | Ұсынылған әдіспен, г | Сал. ауытқу, % | Шлам өлшендісі, г | Белгілі әдістемемен, г | Сал. ауытқу, % |
|---|-------------------|----------------------|----------------|-------------------|------------------------|----------------|
| 1 | 3,7581            | 67,90                | -0,63          | 3,1053            | 67,25                  | 0,03           |
| 2 | 4,1053            | 67,71                | -0,35          | 3,7248            | 67,03                  | -0,36          |
| 3 | 3,5090            | 66,87                | 0,88           | 4,0165            | 67,73                  | -0,68          |
| 4 | 3,8976            | 67,31                | 0,23           | 3,3208            | 66,92                  | 0,52           |
| 5 | 4,0957            | 67,27                | 0,29           | 3,8221            | 67,13                  | 0,20           |
| 6 | 3,1738            | 67,85                | -0,56          | 4,0985            | 67,85                  | -0,86          |
| 7 | 3,6512            | 67,39                | 0,11           | 3,2851            | 67,02                  | 0,37           |

Фосфорды анықтаудың ұсынылған әдісі Жамбыл фосфор зауытының шламында сыналған.

Сонымен, жасалған әдіс біріншілік шламдағы фосфорды анықтауға қолайлы. Әдіс, талдау кезінде улы органикалық еріткіштерді қолдануды қажет етпейді, анықтау ұзақтығын қысқартады, және элементті фосфордың өздігінен жануын болдырмайды. Әдіс КСРО авторлық куәлігімен қорғалған және өндіріске енгізілген [134].

## 2.4 Қызыл фосфордың сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиеттері

Зерттеулер, күкірт және фосфор қышқылдарының, натрий гидроксидінің, сондай-ақ тұздардың ерітінділеріндегі:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  сулы ерітінділеріндегі арнайы конструкциялы электродта [135] потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарын түсіру арқылы жүргізілді.

Электродты материалдар ретінде баспайтын болат, платина, титан, мыс, никель, қорғасын пайдаланылған.

Қызыл фосфордың анодты қасиеті күкірт және фосфор қышқылдарының 0,5-2,5 М ерітінділеріндегі қорғасын мен платинадан жасалған электродтарда зерттелген. Қызыл фосфордың тотығуы жүрмейтіні анықталған. Қорғасын электродында  $E = -0,51$  В және платина электродында  $E = +1,2$  В кезінде анодты токтың байқалатын максимумдары сәйкесінше қорғасынның екі валентті [135] тотығуына және платина электродында оттегі адсорбциялану толқынына байланысты. Ұқсас нәтижелер фосфор қышқылы ерітіндісінде де алынған.

Қызыл фосфордың катодты реакциялары келесі факторларға: электролиттің құрамы мен температурасы, электрод материалы, ерітіндінің катионы мен анионының табиғатына тәуелділігі зерттелген. Поляризациялық қисықтар тот баспайтын болат, никель, мыс, титан және платинадан жасалған электродтарда түсірілген. 0,5 М натрий карбонаты ерітіндісінде қызыл фосфордың тотықсыздануы барлық зерттелген электродтарда жүреді.

Бұл кезде өлшендінің ұлғаюымен катодты процестің жылдамдығы пропорционалды түрде артады. Қызыл фосфордың тотықсыздануының басталу потенциалы электрод материалының табиғатына айтарлықтай тәуелді. Осылайша, ол Ni, Pt, баспайтын болат, Cu, Ti қатарында теріс бағытқа ығысады.

Ni, Cu және тот баспайтын болаттан жасалған электродтарда, қызыл фосфордың полярограммасында екі максимум бар. Бірінші толқынның табиғаты қызыл фосфордың фосфид-ионына дейін тотықсыздануымен түсіндіріледі. Содан кейін фосфид-ионы электрод металымен әрекеттеседі және жұқа қабат түрінде сәйкес фосфидтің қалыптасуы жүреді. Поляризациялық қисықтағы катодты токтың екінші жоғарылауы, тереңірек катодты потенциалдарда фосфидтің ыдырауына негізделген.

Электрод материалы процестің жылдамдығына айтарлықтай әсер етеді. Сонымен, қызыл фосфордың тотықсыздануының ең төменгі жылдамдығы платина электродында байқалады, бұл платина электроды бетінің каталитикалық белсенділігіне және атомарлы сутегінің рекомбинация реакциясына байланысты [78]. Процестің жылдамдығына электролит концентрациясы да әсер етеді. Шектік ток – концентрация тәуелділігі сызықты өсетін сипатқа ие. Бұл тәуелділік  $\text{CO}_3^{2-}$  әсерінен деп болжауға болады, өйткені эксперименттік мәліметтер бойынша есептелген  $\text{CO}_3^{2-}$  бойынша реакция ретінің мәні 0,63 құрайды, бұл электрод реакциясына карбонат иондарының қатысуын көрсетеді.

Қызыл фосфордың катодтық тотықсыздану процесіне температураның әсері 25-65°C температура аралығында платина және тот баспайтын болаттан жасалған электродтарда зерттелген. Реакция жылдамдығы температураға сызықтық тәуелді екені анықталған. Температуралық-кинетикалық поляризациялық қисықтары негізіндемүмкін болатын активтендіру энергиясының мәндері есептелген, олардың мәндері әртүрлі аса кернеулік кезінде тот баспайтын болатта  $E_1 = 16,03$  кДж/моль;  $E_2 = 16,66$  кДж/моль;  $E_3 = 16,97$  кДж/моль тең.

Платинада  $E_1 = 14,61$  кДж/моль;  $E_2 = 18,66$  кДж/моль;  $E_3 = 15,83$  кДж/моль, бұл реакцияның диффузиялық режимде жүретінін көрсетеді.

Тот баспайтын болат, титан және мыстан жасалған электродтарда күкірт және фосфор қышқылдарының ерітінділерінде қызыл фосфордың тотықсыздануы жүрмейді.

Кесте 2.5 - 0,5 М натрий карбонаты ерітіндісінде, әртүрлі материалдардан жасалған электродтардағы қызыл фосфордың тотықсыздану потенциалының мәндері

| Электрод материалы                    | Никель | Платина | Тот баспайтын болат | Мыс   | Титан |
|---------------------------------------|--------|---------|---------------------|-------|-------|
| Фосфордың тотықсыздану протенциалы, В | -0,30  | -0,34   | -0,55               | -0,62 | -1,12 |

Сонымен қатар еңбекте [78] тот баспайтын болат, мыс, никель және титаннан жасалған электродтарда 1М  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  ерітінділерінде қызыл фосфордың катодты тотықсыздануына электролит катионы табиғатының әсері зерттелген. Қызыл фосфордың тотықсыздануы алюминий сульфатының ерітіндісінен басқа барлық зерттелген электролиттерде жүретіндігі көрсетілген. Фосфордың тотықсыздануының басталу потенциалы іс жүзінде электролит катионы табиғатына тәуелсіз және -0,5 В аймағында жатыр.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ерітінділерінде полярограммаларда катодтық токтың екі тән толқыны байқалатындығы анықталған.

Фосфордың тотықсыздану жылдамдығы электролит катионының табиғатына байланысты: элементтің реттік саны  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$  өсу қатарында ол артады. Сондай-ақ  $\text{MgSO}_4$  және  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ерітінділерінде полярограммаларда катодты токтың екінші жоғарылауы болмайтынын атап өткен. Шамасы, жоғарыда аталған ерітінділерде электрод бетінде фосфидті қабықшаның түзілуі ортаның рН-ына байланысты жүрмейді, өйткені  $\text{MgSO}_4$  және  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ерітінділері әлсіз қышқылдық, ал  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  және  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ерітінділері бейтарап орта көрсетеді деп тұжырымдаған.

Сонымен, авторлар [78] эксперименттік мәліметтер негізінде элементті дисперсті қызыл фосфордың қышқыл ерітінділерде электрохимиялық белсенді емес екендігін атап көрсетті. Бейтарап, әлсіз сілтілі және сілтілі ерітінділерде фосфор Ni, Pt, Cu, тот баспайтын болат және Ti электродтарында тотықсызданатындығын, ал процестің жылдамдығы электрод материалына, концентрациясына және электролит табиғатына байланысты екендігін көрсеткен. Сондай-ақ қызыл фосфордың тотықсыздану потенциалына электрод материалы айтарлықтай әсер ететіні анықталды. Ni, Pt, Cu, тот баспайтын болат, Ti қатарында потенциал теріс бағытқа ығысатындығын анықтаған.

**2.5 Қызыл фосфордың сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиетін фосфор-графит композициялық электрод қолдану арқылы вольтамперметриялық зерттеулер**

Осы бөлімде қызыл фосфордың электрохимиялық қасиетін потенциодинамикалық қисықтар түсіру арқылы зерттелді.

Бұрынғы зерттеулерімізде қызыл фосфордың электрохимиялық қасиетін қыспалы (прижимной) электродты қолдану арқылы түсірілген болатын. Арнайы конструкциямен жасалған бұл электродта, қызыл фосфор ұнтақтары ток бергіш электрод бетіне қысылып тұрады. Ток өткізгіш (токоподвод) электрод бетімен тікелей контактыда тұрған қызыл фосфор ұнтақтары электрохимиялық активтілікке ие болып, тотығу және тотықсыздану реакцияларына тікелей қатыса алатындығы көрсетілді. Қыспалы (прижимной) электрод туралы мәліметтер [136] мақалада баяндалған.

Арнайы конструкциямен жасалған электродта түсірілген поляризациялық қисықтардың сапасы төмен. Себебі, поляризациялық қисықтардағы токтың мәні қызыл фосфор ұнтақтарының мөлшеріне, формасына және ток өткізгіштің (подложка-токоподвод) бетіне біркелкі орналасуына байланысты ауытқып тұрады. Бұл қыспалы (прижимной) электродты қолдану арқылы сапалы фундаментальды зерттеулер жүргізу көптеген қиыншылықтар туғызып отыр.

Осы кемшіліктерді жою үшін, көптеген зерттеулер негізінде графит-фосфор композициялы электрод жасалды (2.6-сурет). Бұл электрод қызыл фосфор ұнтақтары мен графит ұнтақтары араластырып, оған органикалық клей қосу арқылы әртүрлі формадағы компактты фосфор-графит электроды жасалды. Бұл электродта – графит ұнтағы электр өткізгіштікті қамтамасыз етеді, ал қызыл фосфор ұнтақтары – электрохимиялық өзгеріске түсе алатын активті зат ролін атқарады. Алдын ала жүргізген зерттеулер осы компактты түрдегі композициялы электродты қолдану арқылы фосфордың электрохимиялық қасиетін поляризациялық қисықтар түсіру арқылы жан-жақты зерттеуге болатындығын көрсетті.

#### **Композициялы қызыл фосфор-графит электродын дайындау тәсілі:**

Электродты жасау үшін ара қатынасы 50:50 болатын ұнтақталған фосфор мен графит компоненттерінің қоспасы қолданылды. Полиметилметакрилаттан қоймалжың масса алу үшін оны дихлорэтанда ерітіп, сосын фосфор және графит ұнтақтарымен араластырады. Алынған пастаны тефлон қаптамасына тығыздап орналастырып және оған екінші жағынан графиттік ток өткізгіш салынды. Алынған электродты кептіріліп, оның беті тазартылады. Соңында беттік диаметрі 7 мм болатын қатты фосфор-графит электроды алынады.

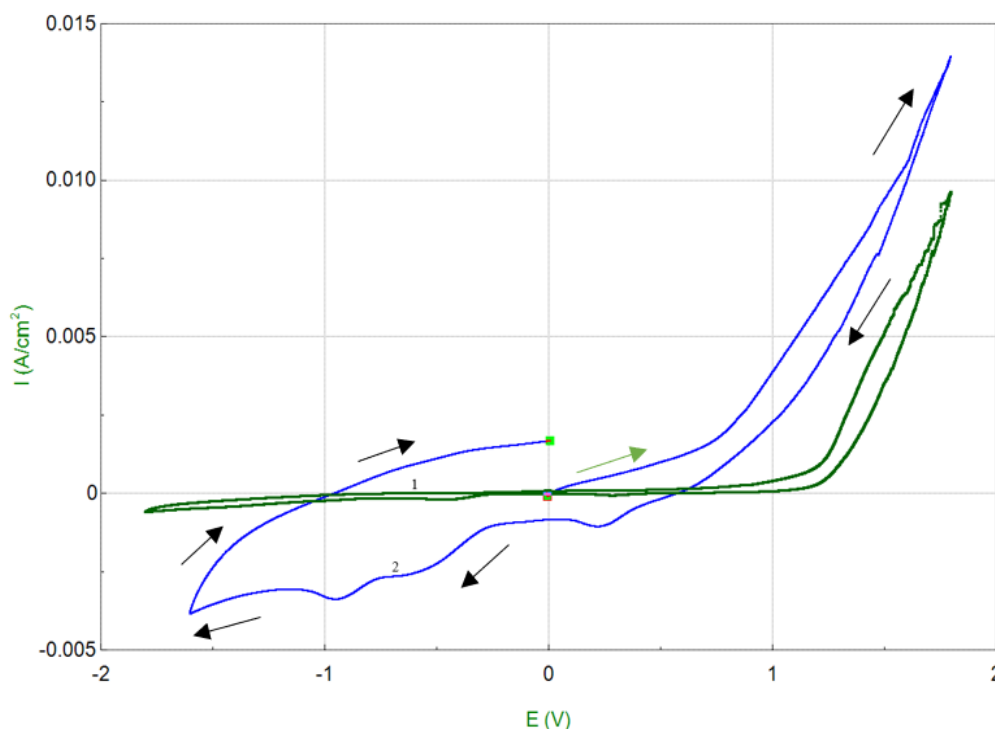


Сурет 2.6 – Жаңадан дайындалған композициялық Р +С электроды

Жұмыста, өзіміз жасаған фосфор-графит композициялы электродты қолданып, қызыл фосфордың – анодты, катодты және циклді поляризациялық қисықтары түсірілді. Фосфор-графит компактылы композициялық электрод құрамында, фосфор ұнтақтары біркелкі орналасқан. Сол себепті өте сапалы поляризациялық қисықтар алу мүмкіншіліктері бар екендігі көрсетілді.

Композициялы фосфор-графит электроды құрамындағы қызыл фосфордың электрохимиялық қасиеті натрий гидроксиді және күкірт қышқылы ерітінділерінде потенциодинамикалық қисықтар түсіру арқылы зерттелді.

2.7-суретте 1М натрий гидроксиді ерітіндісінде фосфор-графит (50:50) композициялы электродта түсірілген анод-катод бағытындағы циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығы келтірілген. Түсінікті болу үшін, таза графит электродында циклді полярограмма түсірілді.



Сурет 2.7 - Композициялы фосфор-графит электроды (1) мен графит электродының (2) 1М NaOH ерітіндісінде анодты катодты циклді поляризациялық қисығы

Полярограммадан көрініп тұрғандай, электрод потенциалын анод бағытына қарай ығыстырғанда «плюс» 1,25 В потенциалдар аумағында бөлінетін оттегі газының бөлінуіне дейін ешқандай да басқа тотығу токтары байқалмайды. Ал графит электродының потенциалын катод бағытына бағыттағанда, тек «минус» 1,7В потенциалдар аумағында сутегі газының бөліну тоғы полярограммада тіркеледі (2.7-сурет, 1-қисық).

Натрий гидроксиді ерітіндісінде фосфор-графит электродын поляризациялап, оны анодты потенциалдар бағытына қарай бағыттағаннан бастап, композиция құрамындағы қызыл фосфордың тотығу тоғы полярограммада байқалады. Стандартты потенциалдар мәніне назар аударатырып, анодты поляризация кезінде композиция құрамындағы қызыл фосфор сілтілі ерітіндіде төмендегі реакциялар арқылы тотығуы мүмкін:

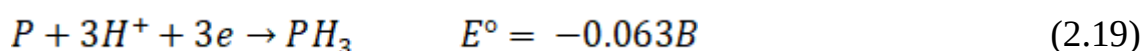


Біздің болжамымыз бойынша композиция құрамындағы фосфор, анодты поляризациялау кезінде гипофосфит-, фосфит- және фосфат-иондарын түзе тотығады. Потенциалдары теріс мәнге ие болған реакциялар жүру аса кернеуліктері бірдей шамада болса оңай жүруі тиіс. Бұл реакциялар қосарласа жүргендіктен, әрқайсысының айқын толқыны байқалмай, тек жалпы анодты ток ретінде полярограммада тіркеледі. Сол себепті бұл

реакциялардың барлығы дерлік орын алуы тиіс. Бірақ потенциал мәні өте теріс (2.15)-реакцияның үлесі жоғары болуы керек деп жорамалдауға болады. Одан басқа анод потенциалы «плюс» 1.5 В мәндерінен жоғары болғанда оттегі газының бөлінуі де орын алады:



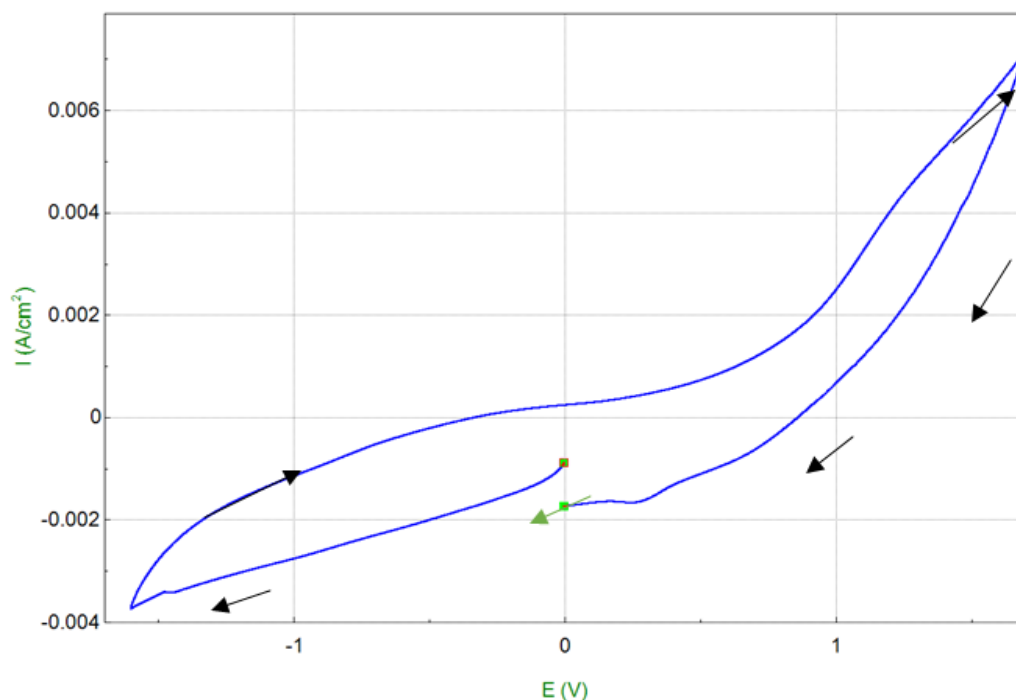
Анод потенциалын «плюс» 1.75 В –тен катод бағытына ығыстырғанда полярограммада үш толқын тіркеледі. Олар  $HPO_3^-$  иондарының  $H_2PO_2^-$  дейін, кейінгі (соңғы) ионның элементті фосфорға, ал үшінші тотықсыздану тогы элементті фосфордың фосфиді қосылысына дейін тотықсыздануымен байланысты деп жорамалдауға болады:



Катодтың «минус» 1,5В потенциалдарында сутегі газының бөліну реакциясы қосыла орын алуы тіптен мүмкін:



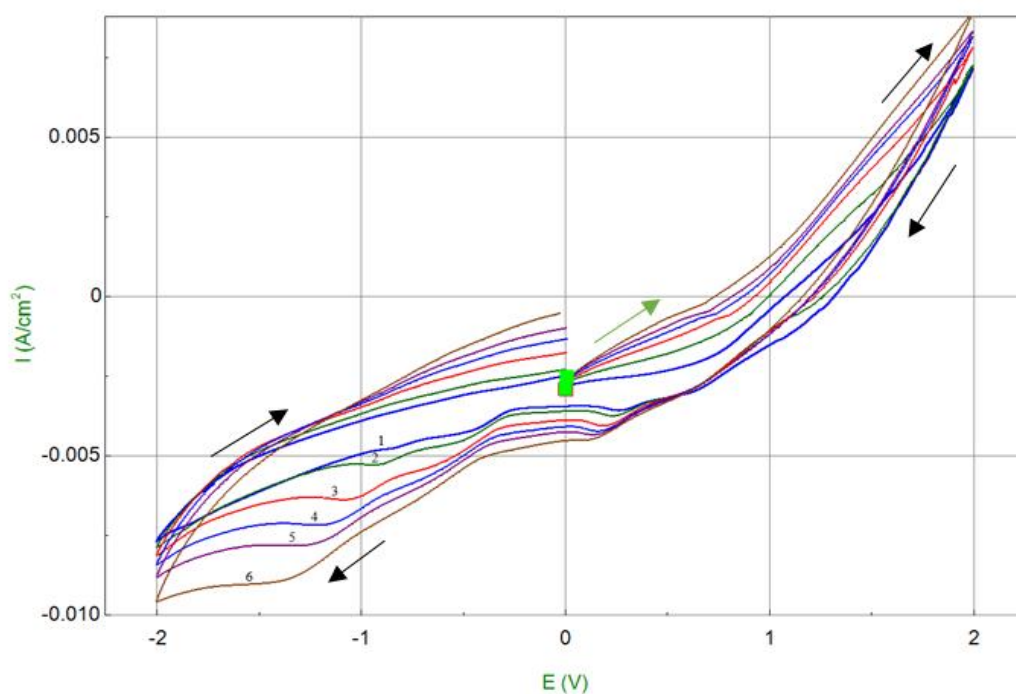
Айта кету керек, анодта (2.17)- реакция бойынша түзілген фосфат-иондарының қайта тотықсыздануы орын алмайды, себебі бұл реакция қайтымсыз екендігі әдебиеттерден белгілі.



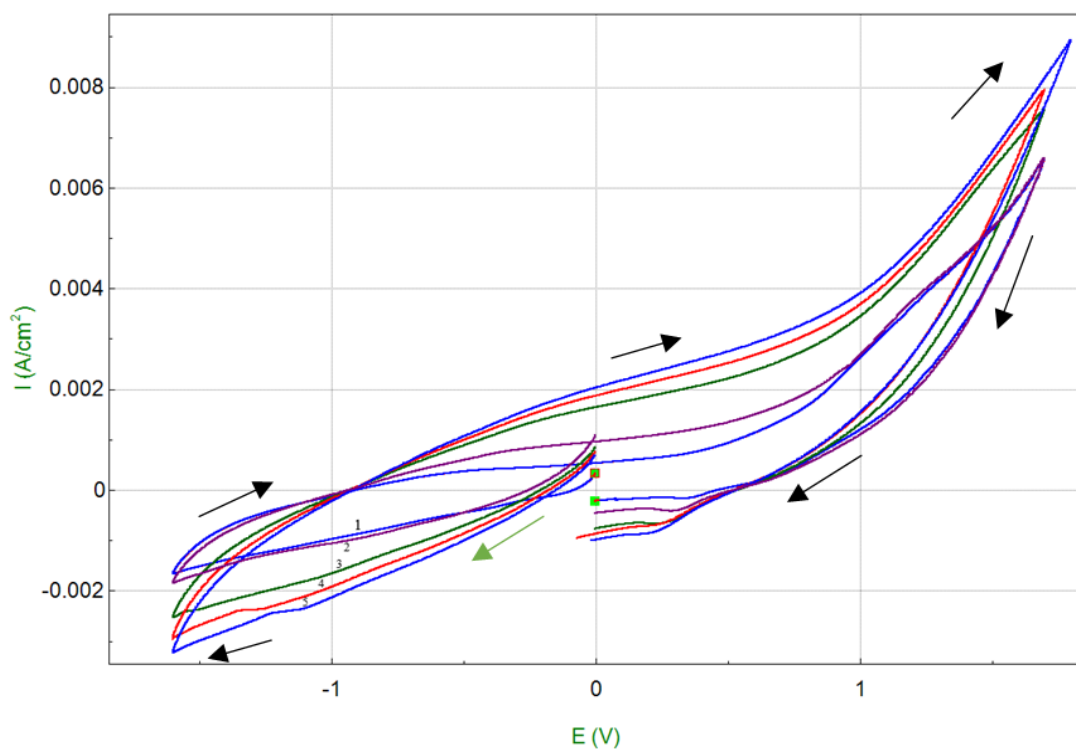
Сурет 2.8 - Композициялы фосфор-графит электродының 1М NaOH ерітіндісінде катод-анодты циклді поляризациялық қисығы

2.8-суретте қызыл фосфордың 1 М натрий гидроксиді ерітіндісіндегі катодты-анодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары келтірілген. Фосфор-графит композициялы электродының потенциалын стационарлы мәнінен катод бағытына қарай ығыстырғанда полярограммада фосфордың тотықсыздану тогы тіркеледі. Мұны, қызыл фосфордың фосфин газын түзе тотықсыздануымен түсіндіруге болады (2.19-реакция). Тек «минус» 1.75 В потенциалдар аумағында сутегі газының (2.20-реакция) түзілу тогы тіркеледі. Ал потенциал мәнін оңға қарай ығыстырғанда фосфин газының элементті фосфорға дейін тотығып, оң потенциалдар мәнінде оның тотығу тогы полярограммада тіркеледі.

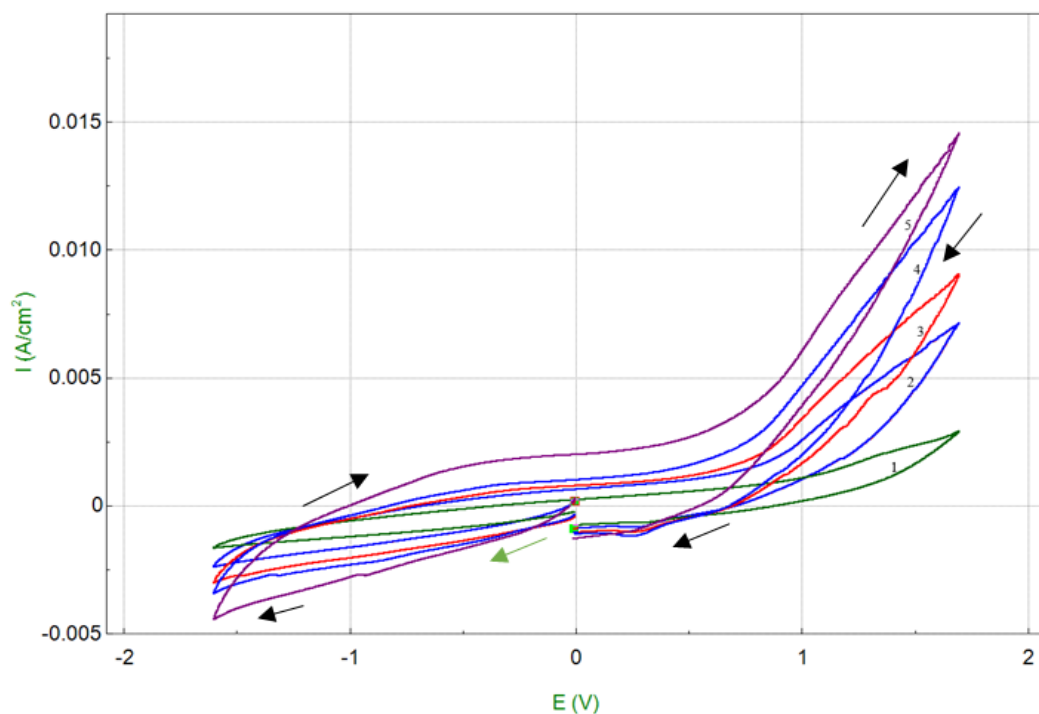
Әртүрлі потенциал беру жылдамдығында түсірілген анодты-катодты және катод-анодты циклді полярограммалары 2.9, 2.10-суреттерде келтірілген. Потенциал беру жылдамдығының өсуімен, тотығу-тотықсыздану токтарының мәндерінің де артатындығын полярограммадан байқауға болады.



Сурет 2.9 - Композициялы фосфор-графит электродының 1М NaOH ерітіндісінде әртүрлі потенциал беру жылдамдықтарындағы анод- катодты циклді поляризациялық қисығы, мВ/с: 1-10, 2-50, 3-150, 4-200, 5-250,6-300



Сурет 2.10 - Композициялы фосфор-графит электродының 1M NaOH ерітіндісінде әртүрлі потенциал беру жылдамдықтарындағы катод-анодты циклді поляризациялық қисығы, мВ/с: 1-10, 2-30, 3-50, 4-100, 5-200.

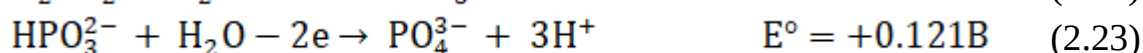
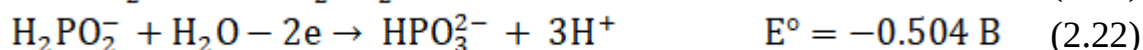


Сурет 2.11 - Композициялы фосфор-графит электродының әртүрлі концентрациялы натрий гидроксиді ерітіндісіндегі катод-анодты циклді поляризациялық қисығы, М: 1-0.1, 2-0.5, 3-1.0, 4-2, 5-3

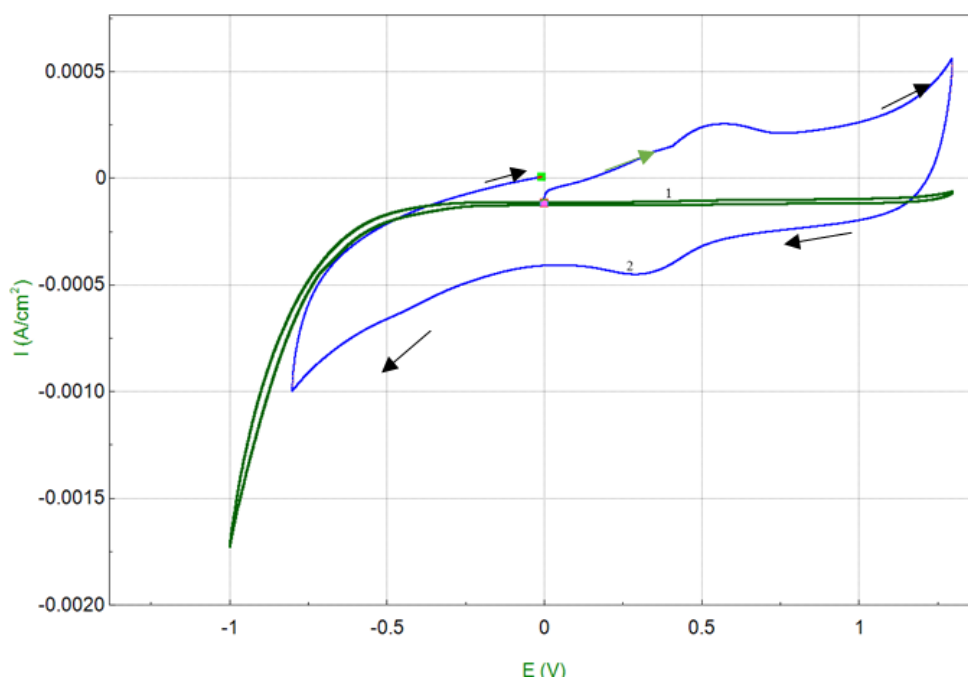
Композиция құрамындағы қызыл фосфордың тотығуы тогының мәні натрий гидроксиді ерітіндісінің концентрациясы артқан сайын артатындығын 2.11-суреттен көруге болады. Гидроксид –иондарының тотығу реакцияларына тікелей қатысатындықтан (2.15-2.17 реакциялар), олардың концентрациясына тәуелдігі заңды құбылыс.

Келесі зерттеулерде, композициялық электрод құрамындағы қызыл фосфордың электрохимиялық қасиеті күкірт қышқылы ерітіндісінде зерттелді.

Қышқылды ерітінділердегі фосфор және оның қосылыстарының тотығу-тотықсыздану стандартты потенциалдарының мәні төмендегідей:



2.12-суретте 50г/л күкірт қышқылы ерітіндісінде композициялы фосфор-графит электродында түсірілген анод-катодты циклды поляризациялық қисығы келтірілген. Таза графит электродында «плюс» 1,7 В потенциалдар аумағында оттегі газының, ал «минус» 0,75В потенциалдар аумағында сутегі газының бөліну токтары ғана полярограммада тіркеледі.



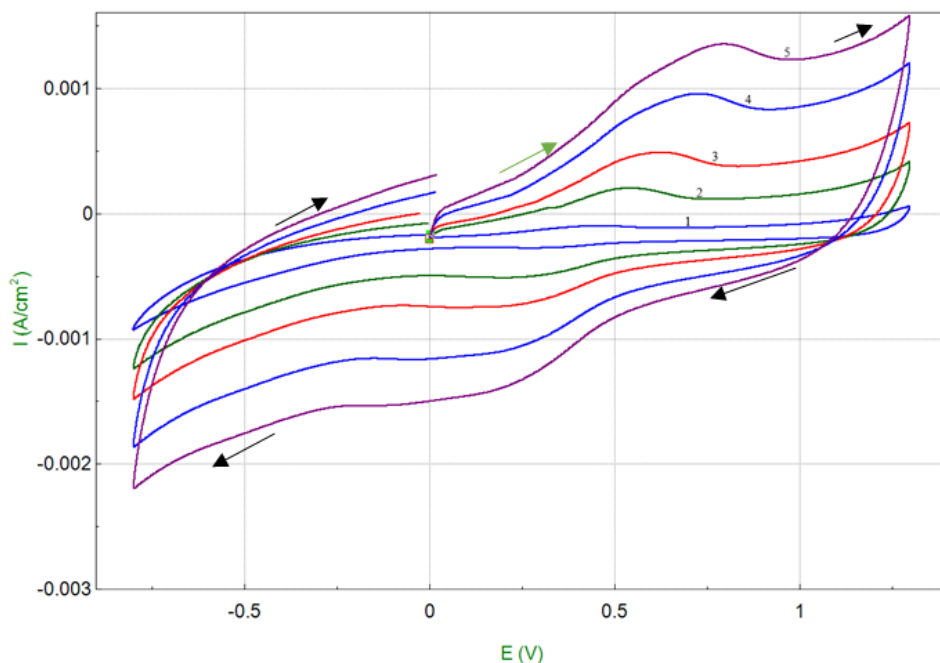
Сурет 2.12 - Композициялы фосфор-графит электроды (1) мен графит электродының (2) 50 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ерітіндісіндегі анод-катодты циклді поляризациялық қисығы

Фосфор электродын анод потенциалдар бағытына қарай ығыстырғанда полярограммада +0,39В потенциалдар аумағында полярограммада анық көрінетін тотығу толқыны тіркеледі. Одан ары қарай «плюс» 1.5 В

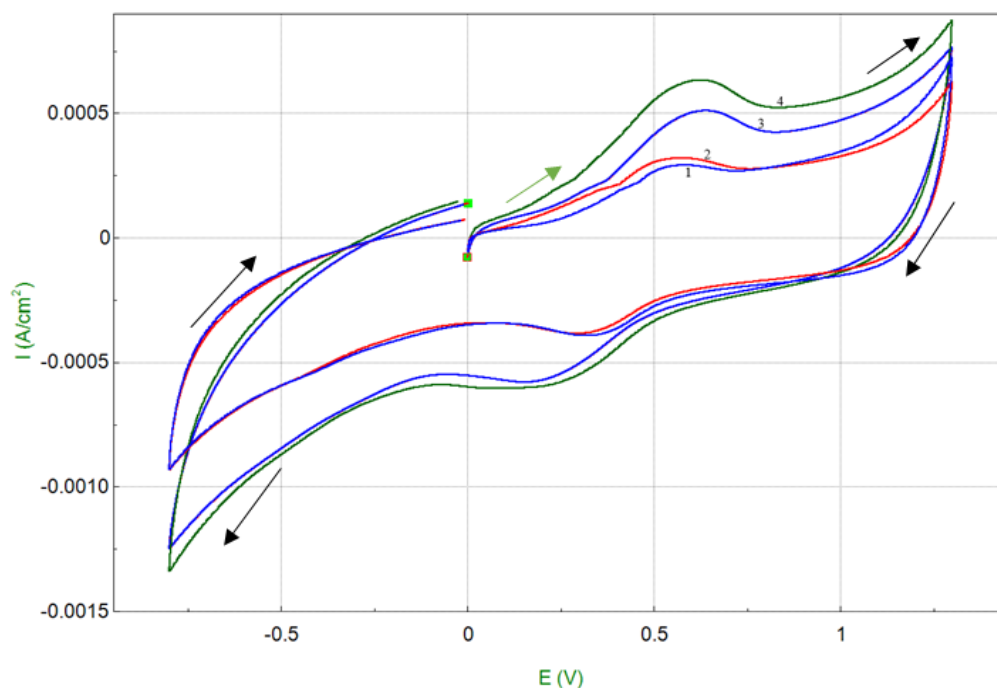
потенциалдар аумағында оттегі газының түзілу тогы байқалады. Ал осыдан кейін фосфор-графит электродының потенциалын катод бағытына бағыттағанда алғашқыда екі толқын тіркеліп, «минус» 0.75 В потенциалдарында фосфин газының және сутегі газының қосарлана бөлінуі байқалады.

Әрине стандартты потенциалдар мәніне сәйкес, (2.21) және (2.23)-реакциялардың үлесі жоғары болуы тиіс. Электродта түзілген фосфордың төменгі валентті иондары композициялы электродта бөлініп жатқан атомарлы және молекулалы оттегі газымен химиялық жолмен тотығуы тіптен мүмкін. Композициялы электродтың потенциалын катод бағытына өзгерткенде, сілтілі орталардағы сияқты түзілген фосфор иондарының бір-және үш валентті күйдегі қосылыстарынан қайта тотықсыздану толқыны полярограммада тіркеледі. Теріс катод потенциалдарында, фосфин газының түзілу тогы полярограммада байқалады. Бұл кезде сутегі газының бөлінуі де қатар орын алады.

Анод-катодты (2.13-сурет) циклді поляризациялық қисығы әртүрлі потенциал беру жылдамдықтарында және әртүрлі күкірт қышқылы концентрацияларында (2.14-сурет) түсірілді.

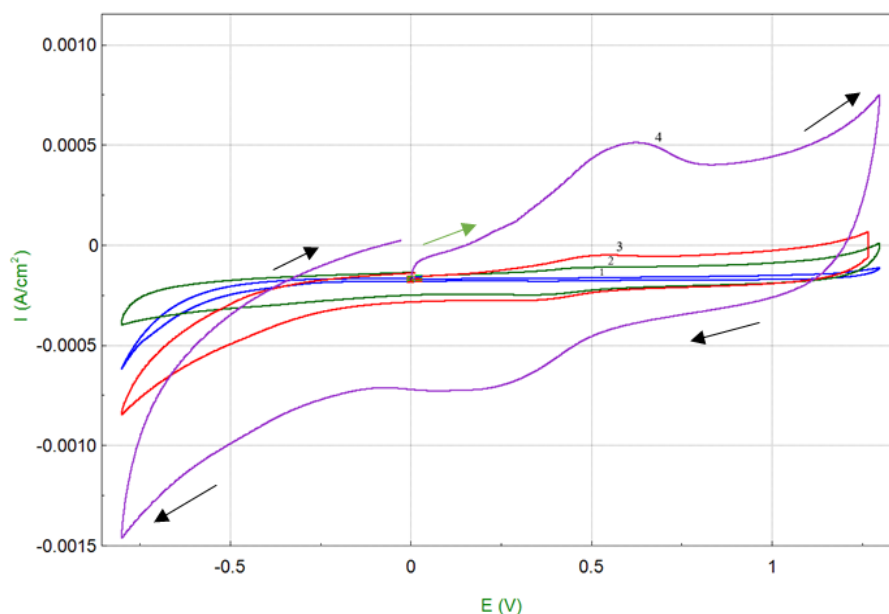


Сурет 2.13 - Композициялы фосфор-графит электродының әртүрлі потенциал беру жылдамдықтарындағы 50 г/л  $H_2SO_4$  ерітіндісіндегі анод-катодты циклді поляризациялық қисығы, мВ/с: 1-10, 2-50, 3-100, 4-200, 5-300



Сурет 2.14 - Композициялы фосфор-графит электродының күкірт қышқылың әртүрлі концентрациялы ерітіндісіндегі анод-катодты циклді поляризациялық қисығы, г/л: 1-250, 2-150, 3-100, 4-50

Бұл параметрлер мөлшерлерінің жоғарылауы, тотығу және тотықсыздану реакциялары мәндерінің жоғарылауына әкелетіндігі полярограммадан анық көруге болады.



Сурет 2.15 - Әр түрлі қатынаста дайындалған композициялы фосфор-графит электродының 50 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ерітіндісіндегі анод-катодты циклді поляризациялық қисығы: 1-графит электроды, 2-(P-10%), 3-(P-30%), 4-(P-50%)

Композициялы фосфор-графит электродындағы фосфор мөлшерінің әсері зерттелді (2.15-сурет). Фосфордың композиция құрамындағы мөлшерінің артуы, заңды түрде реакциялар жылдамдықтарының жоғарылайтындығын көрсетеді.

Сонымен, алғаш рет компактылы композициялық фосфор-графит электроды дайындалып, осы электродты қызыл фосфордың тотығу және тотықсыздану реакциялары зерттелді. Сілтілі ерітінділерде композиция құрамындағы фосфор анодты поляризациялау кезінде гипофосфит-, фосфит- және фосфат-иондарын түзе тотығады, потенциалдары анағұрлым теріс мәнге ие реакциялар жүру аса кернеуліктері жақын мәндер болса оңай жүруі тиіс. Бұл реакциялар қосарласа жүргендіктен әрқайсысының айқын толқыны байқалмай, тек жалпы анодты ток ретінде полярограммада тіркелетіндігі анықталды. Потенциалды катод бағытына ығыстырғанда полярограммада үш толқын: фосфит- иондарының гипохлорит-иондарына дейін, соңғысының элементті фосфорға, одан ары фосфин газы қосылысына дейін тотықсыздануы жүреді. Анодта түзілген фосфат-иондарының қайта тотықсыздануы орын алмайды, себебі бұл реакция қайтымсыз. Композиция құрамындағы қызыл фосфордың тотығуы тогының мәні натрий гидроксиді ерітіндісінің концентрациясының оң әсері, электрод маңында жинақталған сілті ерітіндісімен тікелей әрекеттесуімен түсіндіруге болады.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде композиция құрамындағы қызыл фосфор анодты поляризациялағанда  $+0,39\text{В}$  потенциалдар аумағында полярограммада анық көрінетін тотығу толқыны көрініп, катод бағытында сілтілі ортадағы секілді фосфордың төмен валентті қосылыстары түзілетіндігі көрсетілді.

## **2.6 Бейорганикалық қосылыстарды синтездеу кезіндегі электродты процестер**

Бейорганикалық қосылыстарды электрохимиялық синтездеу процестері анодта да, катодта да және электролит көлемінде де жүруі мүмкін.

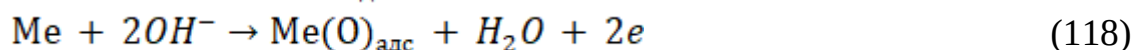
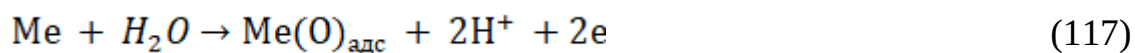
Электрохимиялық синтезді жүзеге асыру барысында туындайтын маңызды мәселелердің бірі – электрод материалдарын тиімді таңдау болып табылады. Электрод материалдарының қасиеттері процестердің бағытын, жылдамдығын, экономикалық көрсеткіштерін және конструктивті безендірілуін анықтайды. Әсіресе, анодтың ерімейтін және еритін материалдарының әртүрлі қасиеттеріне күрделі, қиын үйлесетін талаптар қойылады. Бұл қасиеттерге катализтік белсенділік, тотықтырғыш орталарда поляризациялау кезінде тұрақтылық, жоғары электрөткізгіштік, жақсы механикалық қасиеттер және жоғары емес құн. Әрине, қасиеттер уақыт бойынша максималды тұрақты болу керек. Соңғысынан басқа барлық осы талаптарды платина металдан жасалған ерімейтін анодтар қанағаттандырады, бұл анодтар катализтік, электрохимиялық және коррозиялық қасиеттері бойынша барлық қалғандарынан асып түседі. Бірақ бұл металдардың

тапшылығы мен қымбаттылығы анодтарға қажетті қасиеттерге ие арзан материалдарды іздеуге мәжбүр етеді [137].

Ерімейтін анод материалдарын қолдану мәселелерінің күрделілігі, поляризация кезінде құрамында оттегі бар орталарда оттегінің бөлінуі салдарынан анодтардың беткі қабаты терең өзгерістерге ұшырауы есебінен туындайды. Оттегінің қатысында алтыннан басқа барлық металдар термодинамикалық тұрақсыз, яғни тотықтардың түзілуі кезінде Гиббс энергиясының айтарлықтай азаюын көрсетеді. Осыған байланысты анодтардың электрохимиялық белсенділігі мен тұрақтылығы тотықты қабатының беттік күйі мен табиғатына тікелей байланысты. Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесінің III тобының сілтілік және сілтілік жер металдарынан басқа іс жүзінде барлық металдар анод үшін потенциалды материалдар болып табылады.

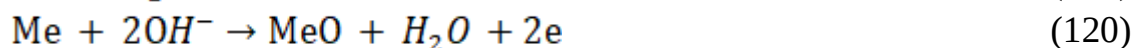
Анодты поляризация кезінде металдардың беттік қабатында жүретін процестер, металдардың табиғаты мен қасиеттерінің үлкен айырмашылықтарына қарамастан бірнеше жалпы сатылардан тұрады:

I. Құрамында бос оттегісі жоқ ерітінділерде су немесе ОН<sup>-</sup> иондарының есебінен оттегінің хемосорбциялануы:



Металдың табиғатына байланысты хемосорбция поляризация кезінде немесе оның қатысынсыз да жүруі мүмкін.

II. Электрохимиялық реакциялардың әсерінен беттік қабаты тотықтардың түзілуі:



Көрсетілген процестердің тепе-теңдік потенциалдары ерітіндінің рН-на тәуелді. Көптеген металдар үшін нақты теңдеулер мен олардың графикалық шешімдері Пурбенің Е-рН диаграммасында берілген, және талдау сілтілі ерітінділерде тотықтардың түзілуінің тепе-теңдік потенциалдары анағұрлым теріс мәндерге ие екендігін көрсетеді. Бұдан, сілтілі орталарда тотықтардың термодинамикалық түзілуі қышқыл ерітінділермен салыстырғанда энергияның жоғары мәнімен жүреді.

III. Су молекуласының немесе гидроксил иондарының разрядтардуы есебінен оттегінің бөлінуі:



Оттегінің хемосорбциялануы және оттегінің түзілуі Гиббс энергиясының азаюымен жүреді,  $E_{MeO}$  тепе-теңдік потенциалы және оттегінің адсорбциялану потенциалы  $E_{адс}$  оттегінің бөліну процесінің тепе-теңдік потенциалынан терісірек болу қажет.

Белсенді металдар үшін  $E_{Me}$ , оттегінің хемосорбциялануы  $E_{адс}$ , тотықтардың түзілуі  $E_{MeO}$  және оттегінің бөлінуі  $E_{O_2}$  иондануының тепе-теңдік потенциалы, ереже бойынша келесі қатарға орналасқан:  $E_{Me} < E_{адс} < E_{MeO} < E_{O_2}$ .

IV. Белсенді металдар металдар иондар түзе анодты ериді:



Металл иондары ерітіндіге өте отырып, ерітіндідегі аниондармен әрекеттесуі мүмкін:



V. Электрохимиялық синтезді жүзеге асыру кезінде тотығу-тотықсыздану реакциялары жүруі мүмкін, яғни иондардың тотығу дәрежелері өзгереді:



Мұндай процестер электролизерде электродты кеңістіктері бөлінген жағдайда жүргізіледі. Бейорганикалық қосылыстарды электросинтездеуде электродты процестерге электрод материалының табиғаты, электродтағы ток тығыздығы, сондай-ақ, электролит температурасы және бастапқы заттардың концентрациясы айтарлықтай әсер етеді.

Электрохимиялық синтез кезінде тотығу-тотықсыздану процесі электрод потенциалына және ондағы оттегі немесе сутегінің аса кернеулігіне айтарлықтай дәрежеде тәуелді. Жүруі қиын процестер үшін газдардың бөліну аса кернеулігі жоғары электродтар талап етіледі. Бұл жағдайда токтың негізгі үлесі пайдалы жұмыс жүргізуге жұмсалады.

Тотығу процесін жүргізуде электрод ретінде өзінің қасиеті бойынша платина сәйкес келеді, бірақ, платина қымбат металл болғандықтан, оның орнына платинаның жұқа қабатымен қапталған титан қолданылады. Соңғы жылдары бірқатар процестер үшін рутений тотығымен немесе металдардың отығуына тұрақты басқалар қолданыла бастады. Кейбір жағдайларда қорғасын, марганец немесе магнетит қос тотықтарынан жасалған анодтар қолданылуы мүмкін. Сілтілі орталарда жүргізілетін электросинтез процестерінде никель анодтары немесе тотықпайтын темірден жасалған анодтар қолданылады.

Жоғары теріс потенциалдар кезінде электрототықсыздану процестерін жүргізу үшін сутегінің бөлінуінің жоғары аса кернеулігіне ие сынап, мырыш, қалайы, қорғасын сияқты материалдар қолданылады.

Электрохимиялық синтез барысына электрод бетінің күйі үлкен әсер етеді. Жоғары потенциалдарда процестерді жүргізу жалпақ электродтарда жүзеге асырылады, себебі, бұл жағдайларда кеуекті бетті электродтар газдардың бөліну аса кернеулігін төмендетеді де ток бойынша шығымға кері әсер етеді. Егер электрохимиялық тотығу немесе тотықсыздануды жүргізу үшін реагентпен әрекеттесетін атомарлы газдың үлкен концентрациясы қажет, беттік ауданы дамыған электродтар қолданылады.

Электродтардағы ток тығыздығын жоғарылату электрод потенциалының жоғарылауына әкеледі, ол электродтың тотықтырғыштық немесе тотықсыздандырғыштық қабілетінің артуына әкеледі, ал бұл өз кезегінде қиын жүретін тотығу-тотықсыздану процестерін жүзеге асыруға мүмкіндік береді. Ток тығыздығын қажетті шектен жоғарылату мақсатты өнімнің ток бойынша шығымының төмендеуіне әкеледі, бұл жағдайда ток негізінен оттегі немесе сутегінің бөлінуіне жұмсалады.

Электросинтез процестеріне көлемдік ток тығыздығы айтарлықтай әсер етеді, ол электролизер арқылы өтіп жатқан ток күшінің электролит көлеміне қатынасы болып табылады және  $A/l$  немесе  $A/m^3$ -пен өрнектеледі.

Температураны жоғарылату газдардың бөлінуінің аса кернеулігінің төмендеуіне әкеледі, бірақ диффузия жылдамдығы артады да электросинтез процесі интенсификацияланады, сондай-ақ, қосымша реакциялар да өседі және электролиттік электрөткізгіштігі жоғарылайды. Сондықтан температураны таңдау көрсетілген фактілерді ескеріп эмпирикалық анықталуы тиіс.

Электросинтез барысына ерітінді концентрациясы айтарлықтай әсер етеді. Егер ерітіндінің концентрациясы аз болса, процесс жоғары потенциалға жету үшін үлкен ток тығыздықтарында жүргізіледі, әйтпесе, электрод маңы қабатында разрядталатын иондардың жеткіліксіз диффузиялануының салдарынан сәйкес келетін электродтарда сутегі немесе оттегінің бөлінуіне жағдай туындап, мақсатты өнімнің ток бойынша шығымы төмендейді.

### 3                    ФОСФОРОРГАНИКАЛЫҚ                    ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯСЫ

Ацетонитрил мен нитробензолдағы  $\text{Br}_2\text{-PBr}_3$  жүйесінің электр өткізгіштігі зерттелген [12]. Молярлық электр өткізгіштіктің құрамға тәуелділік кестесінде  $\text{PBr}_5$  түзілуіне сәйкес келетін 1:1 арақатынасы кезінде бір иілім бар екені көрсетілген. Бесбромды фосфордың электролизі бойынша тәжірибелердің нәтижелері ацетонитрилдегі иондаудың келесі теңдеу бойынша өтетінін көрсетеді



Нитробензолдағы ерітінділердің электр өткізгіштігі аз. Алайда криоскопиялық әдіспен  $\text{PBr}_5$  диссоциация дәрежесі 90% құрайтыны анықталды. Авторлардың пікірінше, ерітінді құрамында  $\text{PBr}_5$  кешенді молекулаларының белгілі бір мөлшері және  $\text{PBr}_7$  өте аз.

Электртасымалдау принципіне, мысалы, ГДР мен Францияда патенттелген хлор мен сілтілі металдар фосфаттарын бір мезгілде алу процестері негізделген [138]. Анод кеңістігіне сілтілі металл хлоридінің сулы ерітіндісі, катод кеңістігіне фосфор қышқылының ерітіндісі құйылады. Бірінші патент бойынша ортаңғы бөлімшеде сілтілі металл фосфаттары түзіледі, олар содан кейін бөлініп алынады. Катод бөлігінен анион алмасу мембранасы, ал анод бөлігіне катион алмасу мембранасы пайдаланылады.

Екінші патентте бір катион алмасу мембраны, анод және катод сұйықтықтарының мәжбүрлі айналымы, титан тобындағы металдан жасалған кеуекті анодты (электролит үшін өткізгіш) пайдалану қарастырылған.

[139] еңбекте натрий хлоридінің сулы ерітіндісінде феррофосфордың электрототықтырып, сондай-ақ 500 °С температурада сұйық мырыш катодымен және көмір анодымен натрий (калий) метафосфаты ерітіндісінің электролизімен [140] металдардың үш компонентті фосфидтерін алу процестері зерттелген.

Калий перфосфаттарын синтездеу тәсілдерін жасалған. Электролитке 0,01-0,1 моль/дм<sup>3</sup> концентрациялы ацетат немесе калий формиатын қоса отырып, шыны көміртегі анодында фосфат және калий гидроксиді ерітінділерін электролиздеу кезінде калий пероксодифосфаты алынған [141], және бақыланатын потенциалы 0,90-1,96 В кезінде фторид қосылған электролиттен 80% ток бойынша шығыммен калий пероксомонофосфаты алынды [142].

Жұмыста [143] калий перфосфаттарының электросинтез процесінің кинетикасы жіті зерттелген. Электролиз ұзақтығының ұлғаюымен

перфосфаттардың ток бойынша шығымы азаяды, бұл электролиз жағдайларына (потенциал, фосфаттар концентрациясы, фтор иондары қоспалары) тәуелді.

Фосфор-металл құймаларының электротұндыру процестерін жетілдіру бойынша жұмыстар орындалған [144-146].

Патентте [144] процестің экономикалық көрсеткіштерін жақсарту мақсатында ерітіндіге тотықсыздандырғыш және донор ретінде гипофосфит пен натрий фосфитінің қоспасын енгізу ұсынылады. Мырыш-фосфор қорытпасын тұндыру кезінде құрамында хлоры бар электролит пайдаланылады [145]. мпульстік тоқты қолдану [146] құрамында 14%-ға дейін фосфор бар қорытпаларды 130–150 мкм/сағ жылдамдықпен алуға мүмкіндік береді.

Сұйық аммиакта ерітінділерден фосфор пленкасын жағу әдісі әзірленді [147].

Күмісте электроқшаулағыш пленка алу мақсатында күміс анодты және мыс катодты электролизге келесі құрамдағы ерітінді құйылады, (г/дм<sup>3</sup>):  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – 65–70;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 15–18 және  $\text{NaNO}_3$  -0,2–0,5. Процесс 75–85 °C температурада және анодты ток тығыздығы 0,0008–0,012 А/см<sup>2</sup> кезінде жүргізіледі. Түзілетін пленканың тесу кернеуі — 200–400 кВ/мм<sup>2</sup>.

Құрамында фосфор бар лигандты комплексті қосылыстарды синтездеу үшін электролизді қолдануда белгілі бір жетістіктерге қол жеткізілді. Трис-(о-толилфосфит)-никельдің (0) электрохимиялық синтезі процесі сипатталған [12].

Ацетонитрилдегі тетраэтиламмоний перхлораты фонында электролиз кезінде бастапқыда никель (анод) еріп,  $\text{Ni}^{2+}$  еритін тұз түзеді. Содан кейін тритолилфосфит қосқан кезде түзілетін тұз сынап катодында тотықсызданады. Тетрабутиламмоний тұзының орнына натрий перхлоратын қолдануға болады. Осылайша, тритолилфосфит пен ноль валентті никельдің комплексті тұзы түзіледі.

Диалкилфосфиттердің электролизі жөніндегі мәліметтер өте қызықты [148-149].

Ацетонитрильде тетраэтиламмоний галогенидтері (хлоридтер, бромидтер) фонында оларды электролиздеу кезінде [148], катодта алдымен диалкилфосфорил аниондары түзіледі, анодта ауыспалы металдардан (платина, темір, кобальт, никель, мыс) металдар катиондары түзіледі. Содан кейін олардың өзара әрекеттесуі кезінде 60-90% ток бойынша шығыммен  $[(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})]_n\text{M}$  (мұндағы М - металл) түріндегі металл комплекстері алынады. Диалкилфосфиттерді сулы ерітіндіде алюминий анодында электролиздеу кезінде 40-65 °C температурада анод кеңістігінде электрод материалы алюминийдің комплексті катиондарын түзе анодты ериді [149]. Алюминий катиондары диалкилфосфитпен бір мезгілде диалкилденіп әрекеттеседі және диметилфосфитпен 89% және диэтилфосфитпен 81% шығыммен трис-(о-алкилфосфит) – алюминий түзеді. Алюминий трис-(о-этилфосфит) (қысқаша алюминий этилфосфиті) кеңінен танымал фунгицид-альбет әсер етуші зат болып табылады.

Алюминий этилфосфитін алудың технологиялық негіздерді әзірлеу және процесін оңтайландыру [150-151] және шолу түрінде материалды жинақтау бойынша зерттеулер кешені жүргізілді [152]. Атап айтқанда, электролизді ауыспалы тоқты пайдалану кезінде, электролиттің бақыланатын рН (бастапқы ерітіндіде 0,5-1,5) кезінде жүргізуге болатыны көрсетілген. Отандық фунгицидтің түпнұсқалық препараттық нысаны - этилфосфиттер мен фосфорлы қышқылдың артығымен 50-55% алюминий этилфосфитінің ерітіндісі болып табылатын «эфаль 50» сұйық препараты әзірленді. Зертханалық зерттеулер негізінде электролизердің конструкциясы әзірленді, препаратты алу бойынша тәжірибелік қондырғы құрылып, пайдаланылды. Препарат ауру қоздырғыштарына – жүзім, жеміс, көкөніс дақылдарының пероноспорозына қарсы сәтті сынақтан өтті. Сондай-ақ олардың еритін алюминий анодымен су ерітінділерін электролиздеу жолымен алкилфосфонқышқылдарының алюминийлі тұздарын алу әдісі әзірленді [12]. Алюминий және метилфосфон қышқылының орташа тұзы 80% шығыммен және тиісінше 83% хлорэтилфосфон қышқылының тұзы алынды.

Элементті фосфор және оның галогенидтері негізінде бейорганикалық және органикалық қосылыстардың электрохимиялық синтезі саласында жоғары жетістіктер бар [12, 153,154]. Қорғасын катодындағы күйдіргіш натрийдің 15-20% ерітіндісінде қызыл фосфордың электролизі процесі зерттелді. Фосфор бойынша фосфорлы сутегінің шығымы тұрақты режимде 60-83% құрайды. Процестің тұрақтылығын арттыру үшін ерітіндіге ақ фосфордың қышқыл ерітінділердегі электрототықсыздану кезіндегідей мырыш тұздары қосылды. Қызыл фосфордың электролизі кезінде (диафрагмамен) органикалық негіздердің (этилендиамин немесе триэтанолламин) 10-15% -ды сулы ерітіндісінде католит-ерітіндісінде гипофосфиттер мен фосфиттердің қоспасы түзіледі. Фосфордың айналу дәрежесі — 40–43%. Бұл жағдайда фосфорлы сутегінің пайда болуы іс жүзінде толық жойылады. Электролизді диафрагмасыз, тотықпайтын болаттан жасалған катод және никельден жасалған анодты қолданған жағдайда ерітіндіде 40% шығыммен фосфиттер жүктелген фосфор бойынша ғана түзіледі.

Соңғы жағдайда түзілетін гипофосфиттер анодта фосфиттерге дейін тотығады. [12] еңбекте бейорганикалық гипофосфиттер анодта хлорлы сутегінің қатысында сулы ерітіндіде фосфиттерге дейін іс жүзінде тотығатындығы анықталды.

Графиттелген көмірден анодты қолдану кезінде хлор ионы хлорангидридтің аралық түзілуімен катализатор-тасымалдаушы ретінде әрекет етеді, содан кейін ол сумен гидролизденеді.

Элементті фосфордан алынатын фосфордың галоидты қосылыстарының полярографиялық қасиеті зерттелді [153,154].  $\text{PCl}_3$  және  $\text{PBr}_3$  сәйкесінше – 0,915 В және – 0,60 В жартылай толқын потенциалымен бір-бірден толқын береді. Ал  $\text{PI}_3$  алғашқы зерттеулерден айырмашылығы ретінде сынап электродына қатысты – 0,04 В және –0,41 В потенциалмен екі толқын береді.

Полярограммалар тетраэтиламмоний перхлораты фонында, сусыздандырылған ацетонитрилде түсірілді.

Тотықсыздану процесі диффузиямен бақыланады және қайтымсыз сипатқа ие, электродтық реакцияның тасымалдау коэффициенттері мен жылдамдық константалары есептелген.

Көмір ұнтағымен сығымдалған ақ фосфордан, диметилформамидте (ДМФА), немесе ацетонитрилдегі иодты метил қатысында, ток бойынша шығымы 20% болатын электролиз кезінде (тетраметиламмоний фторбораты фонында), этилфосфон және диметилфосфин қышқылдары қоспасы бар триметилфосфин оксиді алынды [155].

Натрий иодиді немесе тетраэтиламмоний тұздары фонында спирт пен ацетонитрил ортасында ақ фосфорды электролиздеу арқылы ортофосфор, фосфорлы және пирофосфор қышқылдары эфирлерінің электрохимиялық синтезі сипатталған [156].

Катодта генерацияланатын алкоксид-иондар және анодта фосформен өзара әрекеттесіп, фосфор қышқылдарының эфирлерін түзеді деп болжанады. Мысалы, бутанол болғанда, трибутилфосфат шығымы 45°C кезінде 30% құрайды, ал ток тығыздығы 1 А/см<sup>2</sup> болғанда, 50°C және 2 А/см<sup>2</sup> кезінде 80% болады.

Этанолдағы ақ фосфордың электролизі хлорсутегі мен натрий бромидінің қатысында зерттеліп, үшэтилфосфаттың электросинтезі, оңтайландырылды [157]. 10–15°C температурада және 0,1–0,15 А/см<sup>2</sup> ток тығыздығында, графит анодтармен және титан катодмен сүзгі-пресс электролизерін пайдалана отырып үздіксіз режимде алудың технологиялық схемасы ұсынылды. Өнімнің шығымы фосфор бойынша 90% және ток бойынша 80% құрайды.

Ацетонитрилдегі ақ фосфор эмульсиясының электролизі екіншілік аминдер мен спирттердің қатысуымен, иодид-иондар фонында моно- және диамидофосфаттардың қоспасын түзеді [158].

Фенолдардың қатысында [12] электрод кеңістіктері бөлінбеген жағдайдағы электролиз кезінде триарилфосфаттар (20–30%) мен триарилфосфиттер (70–78%) қоспасы түзіледі. Процестің екі бәсекелес реакцияны қамтитынын көрсетеді: еріген фосфордан жеке заттардың синтезі (бар болғаны 5%) және ақ фосфорды полимерлеу. Бұдан әрі алынған полимердің электродтарда генерацияланған реагенттермен өзара әрекеттесуі электролитке мономерлі өнімдердің баяу түсуімен қатар жүреді.

Соңғы жылдары құрамында фосфор бар қосылыстардың электрохимиясы және оларды алу тәсілдерін жасау жөніндегі зерттеулер жалғасын табуда. Фосфорлы қышқыл эфирлерінің электрототығуы бойынша кең ауқымды зерттеулер жүргізілуде. Диалкилфосфиттер мен олардың туындыларының нуклеофильді бөлшектердің қатысында электрототығуы кезінде катион-радикалдар мен катиондар - аралық бөлшектер түзіледі, олар пирофосфиттер мен пирофосфаттар түзе отырып бастапқы заттармен әрекеттесетіні [159,160] көрсетілген. Мысалы, ДМФА-да диалкилфосфиттер мен алкилпирофосфониттерді графит анодында электролиздегенде

тетраалкилпирофосфаттар мен алкилпирофосфонаттар алынды, ал диафрагмасыз электролизерде еритін анодтарды қолданғанда  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Cu}$ ) 70–80% шығыммен алынды.

Үшалкилфосфиттер мен диалкилфосфаттардың қатысында тетраалкилпирофосфаттар, орынбасқан ароматты көмірсутектер бар үшалкилфосфаттардың қатысында — орынбасқан фосфон қышқылдарының эфирлері алынады [161]. Бұл зерттеулердің жекелеген кезеңдері [12,162], оның ішінде электролитке ароматты қосылыстар, силилфосфиттер, амидофосфиттер, арилфосфинаттар, электрогенерацияланған галогендері бар диалкилфосфиттермен бірқатар жарияланымдарда көрініс тапқан.

Үшфенилдишлорфосфоранды электрототықсыздандыру арқылы үшфенилфосфин алу тәсілі жасалған [163]. Диалкилфосфиттерді электролиздеу кезінде катодта — ацетонитрилдегі тетраэтиламмоний бромидінің ерітіндісінде галоид алкилдердің қатысында платина электродында алкилфосфон қышқылдарының диэфирлері түзіледі, хлорлы метиленнің қатысында [112] метилфосфонаттар және метилендифосфонаттар түзіледі.

Катодта диалкилфосфорил-аниондар түзіледі деп болжанады, олар одан әрі галоидты алкилмен әрекеттесіп, фосфонаттар түзіледі.

Арилфосфиндер мен арилхлорфосфиндердің электрохимиялық қасиеті зерттелді [164,165]. Бұл кезде ацетонитрилдегі дифенилгалоидфосфиндердің никель және мыс катодтарында электрототықсыздануы кезінде тетрафенилдифосфиндер [164], ал ДМФА-дағы галоид алкилдердің қатысында (катод — болат, анод — магний) алкилдифенилфосфиндер [165], мысалы, бутилдифенилфосфин 80% шығыммен;  $\text{Ph}_3\text{PSMe}$ -мен тотықсызданып трифенилфосфин (катод — сынап, метанолда) қайта қалпына келтіріледі. Ацетонитрилдегі хлор қышқылының ерітіндісіндегі көміртекті шыны анодта  $\text{PhCOCH}_2\text{COPh}$  қатысында  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{COPh})-\text{COPh}$  қосылысының 70–80% шығыммен түзілуіне әкеледі. Ацетонитрилдегі трифенилфосфатты бутиламмоний тетрабромидімен электролиздеу кезінде дифенилбутилфосфат [166] бөлінген, бұл фон катионының өнімдердің түзілуіне қатысуын дәлелдейді.

P (III) қосылыстарының электрохимиялық тотығуымен генерацияланған катион-радикалдар  $\text{X}_3\text{P}^+$  лабильді байланысы бар қосылыстардан сутегі атомының ажырау реакциясына түсетіні көрсетілген ( $\text{YH} = \text{RSH}, \text{R}_2\text{NH}, = \text{P}(\text{O})\text{H}$ ). Бұл схеманы іске асыру олефиннің еселік байланысы бойынша  $\text{Y}'$  радикалдарының тізбектік қосылу өнімдерін бекітумен дәлелденеді.

Анодты вольтамперометрия және препаративті электролиз әдістерімен [167] үшіншілік фосфиндердің қатысуымен галоген-иондардың электрохимиялық тотығуы фосфоний тұздарының түзілуіне әкелетіні көрсетілген. Дифосфония катиондарының тұрақтылығы және олардың реакциялық қабілеті едәуір дәрежеде фосфор атомындағы орынбасушылардың табиғатымен анықталады. Гексаалкилтриамидофосфиттер мен гексаалкилдифосфон тұздарының

электрототығуымен алынған додекаалкилгексаамидофосфоний тұздары анағұрлым тұрақтылықпен ерекшеленеді.

Триалкилфосфиттерді электролиздеу әдісімен [168], бензол мен оның орынбасушыларының электрохимиялық гидрофосфорилденуі гальваностатикалық жағдайда зерттелген.

Бастапқыда фосфорорганикалық катион-радикалдар және  $I_2^+$  түзіледі, олар бензолмен әрекеттеседі деп жорамалданады. Реакция фосфорилдеу және иодтаудың сәйкес келетін өнімдеріне әкеледі. Орынбасқан бензол жағдайында орто-, мета- және параизомерлер қоспасы түзіледі. Үшфенилфосфаттың электрототықсыздану реакциясын зерттеу кезінде [169], бастапқы заттың молекуласына электронның тасымалдану сатысы - баяу сатысы болып табылатыны анықталған.

350°–500°С температурада жұмыс істейтін құрамында белсенді натрий массасы мен фосфор-күкірт қоспасы бар аккумуляторларды жасау мүмкіндігі зерттелген [170-171]. Аккумулятордың меншікті энергиясы натрий-күкірт элементі үшін 758 Вт/кг болса, 400 °С кезінде 820 Вт/кг құрайды.

Жүргізілген әдеби шолу фосфор мен оның қосылыстарының электрохимиясына үлкен қызығушылықтың бар екендігін білдіреді. Электродты процестердің механизмі зерттелуде, халық шаруашылығы үшін маңызды фосфор қосылыстарын синтездеудің бірқатар әдістері жасалынды. Электрохимиялық әдістер сондай-ақ экологияда, энергетикада және басқа да салаларда пайдаланылады.

## **4 ФОСФОР ШЛАМЫН ӨНДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДАН ПАЙДАЛЫ ЗАТТАР АЛУ**

### **4.1. Фосфор шламьндағы фосфорды натрий хлориді ерітіндісінде анодты тотықтыру**

Жоғарыда айтылғандай, элементті фосфорды өндірудің қолданыстағы технологиясымен оның едәуір бөлігі шламға түседі. Элементті фосфордың улылығы жоғары болғандықтан, бұл шламдарды өндеу керек. Дегенмен, фосфор шламьн 1300-1500°C температурада жағу арқылы термиялық тұнба қышқылын алу арқылы өндеудің белгілі әдісі фосфордың мөлшері кемінде 50% болғанда ғана қолданылады. Қарастырылып отырған шламдарда әдетте фосфор мөлшері төмен. Мұндай шламдар «кедей» болып саналады. Кедей шламдарды залалсыздандырудың сенімді технологиялық әдістерінің жоқтығынан зауыттар оларды шлам жинағыштарға тастауға мәжбүр. Осыған байланысты кедей шламды өндеудің тиімді әдістерін әзірлеу өзекті.

Фосфорды шламнан бөліп алу бағыттарының бірі - күшті тотықтырғыштармен тотықтыру болып табылады, бірақ тауарлық өнімді алудың технологиялық сызбаларының күрделілігіне байланысты бұл әдістер өнеркәсіптік қолдануды таппаған. Осы тұрғыдан алғанда, шламдағы фосфорды тотықтырудың электрохимиялық әдістері қызығушылық тудырады, өйткені процесс термодинамикалық тұрғыдан мүмкін. Натрий сульфаты ерітінділерінде графит анодын қолданып, шламнан фосфорды тотықтыру бойынша жүргізілген алдын ала тәжірибелер фосфордың ерітіндіге өтуінің төмен дәрежесін (10%) көрсетті. Дегенмен, хлорид-ионының болуы, процеске оң әсер етеді, бұл хлоридті электролиттерді қолданудың үлкен орындылығын көрсетеді. Шламдағы элементті фосфордың электрохимиялық тотығуын, хлорид-ионының қатысында тәжірибелерді математикалық жоспарлау тәсілімен жүргізілді [172].

Математикалық жоспарлау әдістері қолданбалы мәселелерді шешу үшін үлкен маңызы бар әртүрлі факторлар мен параметрлердің біріккен әсерінен процестерді зерттеуге мүмкіндік береді. Математикалық модельдер процесс механизмдерін және химиялық кинетиканың кейбір аспектілерін зерттеуге мүмкіндік береді. Шламдағы фосфордың тотығу дәрежесіне натрий хлориді концентрациясының, температураның, ток тығыздығының, тәжірибе ұзақтығының және шлам үлгісінің салмағының әсері зерттелді (4.1-кесте).

Тәжірибелер термостатталған шыны электролизерде катод пен анод кеңістіктерін паранитті диафрагмамен бөлінген қарқынды араластырып жүргізілді. Анод пен катод ППГ маркалы графиттен жасалған. Белгілі бір мөлшерде фосфор шламь бар суспензиялар қолданылды. Электролизден кейін фосфат-иондарына дейін тотыққан ерітіндідегі фосфордың мөлшері гравиметриялық жолмен талданды.

Кесте 4.1 - Зерттелетін факторлар мен олардың деңгейлері.

| Факторлар                                               | Факторлар деңгейі |     |     |     |     |
|---------------------------------------------------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|
|                                                         | 1                 | 2   | 3   | 4   | 5   |
| X <sub>1</sub> - натрий хлоридінің концентрациясы, г/л  | 50                | 100 | 150 | 200 | 250 |
| X <sub>2</sub> - температура, °С                        | 25                | 35  | 45  | 55  | 65  |
| X <sub>3</sub> - анодты ток тығыздығы, А/м <sup>2</sup> | 100               | 200 | 300 | 400 | 500 |
| X <sub>4</sub> - электролиз ұзақтығы, сағ.              | 1                 | 2   | 3   | 4   | 5   |
| X <sub>5</sub> – шлам суспензиясының көлемі, мл         | 5                 | 10  | 15  | 20  | 25  |

Оңтайлы жағдайларда шламдағы фосфор графит анодында натрий хлоридінің ерітіндісінде толығымен жоғары бөліп алу дәрежесімен (100% жуық) тотығады. Бұл оттегінің жоғары асакернеулігіне байланысты соңғысының фосфорды тікелей әлсіз тотықтыратындығымен түсіндіріледі, бұл оның сульфатты электролите ерітіндіге аз ғана өтуін дәлелдейді.

Жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижесінде алынған тәуелділіктердің табиғатын келесідей түсіндіруге болады.

Электролит концентрациясының фосфорды бөліп алу дәрежесіне әсері туралы нәтижелер қызықты. Тәуелділік сипаты натрий хлоридінің концентрациясының әсер ету механизмін көрсетеді. Бастапқы нүкте ретінде 10% бөліп алу дәрежесі таңдалды (тәуелділікті есептеу кезінде қосымша алтыншы нүкте). Бұл болжам хлорид-ионының қатысынсыз қалған басқа параметрлердің орташа мәндерде шламдағы фосфордың тотығуы бойынша алдын ала жүргізілген тәжірибелердің негізінде жасалды. Хлорид-ионын енгізу, фосфорды бөліп алу дәрежесін күрт арттырады, натрий хлоридінің 0,8-2,5 г/л концентрациясында оның максималды мәніне жетеді. Электролит концентрациясын одан ары жоғарылатса хлорид-ионының каталитикалық әрекетіне байланысты іс жүзінде айтарлықтай әсер етпейді.

Ерітінді температурасының жоғарылауымен, ерітінді температурасының жоғарылауымен хлордың ерігіштігі төмендейтіндігіне қарамастан, шламнан фосфорды бөліп алудың тиімділігі артады. Осының негізінде, атомарлы хлор бөліну моментінде негізгі тотықтырғыш болып табылады деп болжауға болады. Аррениус тәуелділігі бойынша, 25-65°С температура диапазонында фосфордың тотығу процесі үшін тиімді активтендіру энергиясының мәндері есептелді. Әрекеттесудің 0,25; 0,50; 0,75 мәндері сәйкесінше: 2,834 кДж/моль; 2,752 кДж/моль; 2,921 кДж/моль тең. Активтендіру энергиясының төмен мәндері, процесс жылдамдығы хлор иондарының диффузиясымен шектеледі деп болжауға мүмкіндік береді.

Процестің ұзақтығын ұлғайту фосфордың тотығу дәрежесін арттырады, өйткені тізбектен өткен электр тогы неғұрлым көп болса, соғұрлым тотықтырғыш – хлор көп мөлшерде түзіледі.

Ток тығыздығының фосфорды бөліп алу дәрежесіне әсерін зерттеліп, бұл тәуелділікте  $300 \text{ А/м}^2$  аймағында анық көрінетін күрт максимумға ие. Бұл, шамасы, ток тығыздығының жоғарылауымен хлор тотықтырғыштың түзілу қарқындылығының жоғарылауымен және шламнан фосфорды бөліп алу дәрежесінің жоғарылауымен түсіндіріледі. Ток тығыздығы  $300 \text{ А/м}^2$  және одан жоғары болған кезде анодта газ тәрізді хлордың бөліну процесі күшейеді, яғни белсенді атомарлы хлордың молизациялану жылдамдығы оның фосформен әрекеттесу жылдамдығынан асып түседі де, газ тәрізді хлор реакциялық ортадан шығып кетеді. Сонымен қатар, анодтағы жоғары ток тығыздықтарында оттегі бөлінуінің бәсекелес реакциясы күшеюі мүмкін.

Фосфорлы шламның өлшендісі мөлшерінің артуы заңды түрде фосфорды бөліп алу дәрежесін төмендетеді.

Осылайша, алынған тәжірибелік мәліметтер хлорид-ионының қатысында фосфордың тотығу жылдамдығының күрт өсетінін көрсетеді. Хлорид-ионының әсері оның электродтық процеске каталитикалық әсер етуіне негізделген. Фосфорды тотықтырудың ұсынылған әдісі құрамында фосфоры бар өндірістік қалдықтарды залалсыздандыруда маңызды практикалық мәнге ие. Осы әдіспен фосфор зауыттарындағы шлам жинағыштарда жинақталған элементті фосфорды улы емес формасына айналдыруға болады.

## **4.2. Фосфор шламын электрохимиялық әдіспен өңдеу арқылы элементті фосфорды бөліп алу**

### **4.2.1 Фосфор шламына титан (IV) иондарын қосу арқылы элементті фосфорды бөліп алу**

Фосфор шламын электрохимиялық өңдеу, органикалық қабықшаларды тұрақтандырудан фосфорды босатудың перспективалы әдісі болуы мүмкін. Алайда, алдын ала зерттеулер көрсеткендей, Фосфор шламын қышқыл ерітінділерде катодты және анодты өңдеу тиімсіз, яғни шламның ыдырауы және элементті фосфор бөлшектерінің коалесценциясы жүрмейді.

Титан иондары бірқатар органикалық қосылыстарды электролиттік тотықсыздандыру үшін кеңінен қолданылатындығы белгілі.

Шламдағы дисперсті фосфор бөлшектері органикалық қабықпен қапталған деп есептеледі. Осыған орай, титан (IV) иондарының қатысуымен Фосфор шламын электрохимиялық өңдеу бойынша зерттеулер жүргізілді [173]. Алынған нәтижелер көрсеткендей, титан (IV) қатысында Фосфор шламын катодты өңдеу кезінде одан элементті фосфор бөлінеді.

Тәжірибелік мәліметтер көрсеткендей, фосфорлы шлам суспензиясын катодты күкірт қышқылы ерітіндісінде өңдеу кезінде титан (IV) иондары катодта келесі реакция бойынша үш валентті күйге дейін тотықсызданады:



алу дәрежесінің катодты ток тығыздығының жоғарылауымен тәуелділігі экстремалды сипатқа ие және  $200 \text{ А/м}^2$  аймағында анық көрінетін максимум арқылы өтеді. Тәуелділіктің бұл сипаты сутегі бөлінуінің параллельді бәсекелес реакциясының жылдамдығының артуына негізделген.

Күкірт қышқылының концентрациясы жоғарылағанда шламнан фосфорды бөліп алу дәрежесі жоғарылайды. Концентрациясы  $150 \text{ г/л}$  болғанда 100% фосфор бөліп алу дәрежесіне қол жеткізіледі. Шамасы, қышқылдықтың жоғарылауымен, органикалық қосылыстардың тотықсызданған формаларының ерігіштігі артады. Электролиз ұзақтығының ұлғаюымен фосфорды бөліп алу дәрежесі заңды түрде артады. Жүргізілген зертханалық зерттеулер бұл әдісті үлкейтілген қондырғыда сынау үшін негіз болды. Сынақтар Жамбыл фосфор зауытында жүргізілді.

Сонымен, алынған тәжірибелік мәліметтер титан (IV) иондары қатысында күкірт қышқылы ерітіндісінде фосфорлы шламнан элементті фосфорды электрохимиялық жолмен алу мүмкіндігін көрсетеді. Титан (IV) ионының әсері, оның фосфор бөлшектерінің бетінде тұрақтандырғыш қабықшаны суда ерімтал күйге дейін тотықсыздандыру процесіне каталитикалық әсерімен түсіндіріледі. Бұл жұмыстың жаңалығы патентпен қорғалды [174].

#### **4.2.2 Фосфор шламын өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы элементті фосфорды бөліп алу**

Айнымалы ток көмегімен фосфор шламынан элементті фосфорды бөліп алу әдісі жасалды [78, 175, 176]. Ұсынылған әдісті қолдана отырып, шламға айнымалы токпен әсер еткенде пульпада қысым градиенттерінің күрт өзгеруі фосфорды тұрақтандырушы қабықтың бұзылуына әкеледі. Фосфордың шығымы 99-95% құрайды. Әдіс келесідей жүзеге асырылады: көлемі 250 мл реакторға жалпы массасы 200 г сулы шлам массасы ( $T:K = 1:1$ ) салынады. Ыдыстың орталық бөлігінде ток көзіне қосылған тот баспайтын болаттан жасалған электродтардың изоляцияланбаған ұштарынан түзілген разрядтыаралық (промежуток) орналасқан. Пропеллер типті механикалық араластырғыш пульпаның разрядты аралыққа біркелкі ағуын қамтамасыз етті. Реакторда, түзілген фосфорды бөлуге арналған ағызу тесігі бар. Ток көзі монографияда [78] келтірілген схема бойынша жинақталады.

Айнымалы электродаралық арақашықтықты өзгертетін қосымша разрядтаушы электрмен жабдықтау тізбегіндегі жұмысшы разрядтаушыға тізбектей жалғанады, бұл тізбектен (соның ішінде пульпа арқылы) өтетін электр тогының амплитудалық және фазалық параметрлерін реттеуге мүмкіндік береді.

Келесі технологиялық параметрлерді қатаң сақтау арқылы 99-99,5% фосфор шығымына қол жеткізілді:

1. Температура  $45-60^\circ\text{C}$  шегінде сақталды. Фосфордың балку температурасынан ( $44,1^\circ\text{C}$ ) төмен температурада пульпадан фосфор

бөлшектерінің коалесценциясы болмайды; процесті 60°C жоғары температурада жүргізу қоршаған ортаға өнімсіз жылу жоғалтуына байланысты тиімді емес.

2. Шламды өңдеу уақыты 25-30 минут - шлам құрылымын толық бұзу және фосфорды толық қалпына келтіру үшін оңтайлы болып табылады.

3. Қуат көзі: 145-160 Вт.

Құрылғының басқа параметрлері тұрақты және оның жүктемесі (200 г пульпа) қалыпты кезінде, қуаттың төмендеуі фосфордың толық бөліп алынбауына әкеледі, ал қуаттың жоғарылауы энергия шығынының артуына әкеледі.

Төменде оңтайлы шарттардағы процестің мысалы келтірілген және 4.2-кестеде әртүрлі параметрлер кезінде процесті жүргізу жағдайлары берілген.

Құрамында 56,2 г элементті фосфор бар массасы 100 г фосфор шламының үлгісі 100 мл ағын сумен сұйытылды және реакторға салынды. Пульпаны механикалық араластырғышпен араластыра отырып 6 ток көзінің 150 Вт қуаты және 50 °C температурада 30 минут бойы айнымалы токпен электроөңдеуге ұшыратады. Өндеуден кейін пульпа бөлек ыдысқа құйылады, тұндырылады және фосфор қатайғанша салқындатылады. Бұл кезде фосфордың шығымы 55,73 г., бөліп алу дәрежесі 99,16% құрады.

Кесте 4.2 - Фосфор шығымының (Р, %) 50°C температурада өңдеу уақытына (t) және разряд қуатына (N) тәуелділігі

| № | Уақыт, минут | Қуат, (Вт) | Температура, °C | Фосфор, % |
|---|--------------|------------|-----------------|-----------|
| 1 | 20           | 150        | 50              | 85,38     |
| 2 | 30           | 150        | 50              | 89,31     |
| 3 | 30           | 150        | 50              | 99,16     |
| 4 | 30           | 150        | 50              | 99,28     |
| 5 | 35           | 150        | 50              | 99,31     |

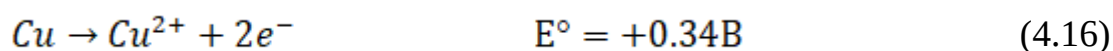
Кестеден көрініп тұрғандай, фосфордың максималды шығымы тек көрсетілген параметрлер режимін сақтау арқылы жүзеге асырылады. Тиімді энергия шығыны  $E = Nt = 75$  Вт сағ.

Шламнан фосфорды бөліп алудың ұсынылған әдісі Жамбыл фосфор зауытының зертханадан өнеркәсіптікке дейін барлық сынақтан өтті.

Сонымен, әзірленген әдіс қолданыстағы әдістерге қарағанда бірнеше артықшылықтарға ие: процесс технологиясын жеңілдету; процесс диафрагмалық қондырғыда жүзеге асыру; шламда рН мәнін қатаң сақтау қажет емес және коррозияға қарсы қымбат жабдықтар қолдану қажеттілігі жоқ.

### 4.3 Фосфор шламынан электрохимиялық поляризациялау арқылы мыс фосфидін алу

Фосфор шламын өңдеудің перспективті тәсілдерінің бірі, жоғарыда айтылғандай, электродтарды қолдану арқылы шламды электрохимиялық өңдеу болып табылады. Электрохимиялық өңдеу кезінде, шламнан фосфорды бөліп алу дәрежесіне электрод материалы маңызды рөл атқарады. Фосфорды әртүрлі қосылыстар түрінде алу процесін интенсификациялау үшін мыс электродтары арқылы шламды анодты өңдеуді ұсындық [177]. Таза, дисперсті, сары фосфорды мыс анодының көмегімен анодты өңдеу бойынша жүргізілген алдын ала зерттеулер, келесілерді көрсетті: мыс электродының қышқылды ерітінділерде анодты поляризациясы кезінде оның куприондарды түзе отырып еритіндігі белгілі.



Содан кейін анод маңы кеңістікте екі валентті мыс иондары элементті фосформен алдыңғы тарауда келтірілген (2.10)-реакцияға сәйкес әрекеттеседі, бастапқы фосфор, мыс фосфиді тұнбасы мен ерітінді арасында 50%:50% қатынасында пропорционалды түрде таралады. Фосфор шламымен жүргізілген ұқсас зерттеулер де мыс фосфиді және фосфат-иондары түріндегі фосфордың жоғары дәрежеде бөленетіндігін көрсетті. Айта кету керек, мыс фосфиді, күмістің орнына дәнекерлеуші ретінде қолданылады.

Шламды электрохимиялық өңдеу 400 мл термостатталған шыны электролизерде катодты және анодты кеңістіктерді анионитті МА-41Л мембранамен бөлу арқылы жүргізілді. Тот баспайтын болат (1X16H10T) катод, ал анод электроды қызметін - мыс атқарды. Шлам өлшендісі барлық тәжірибелерде тұрақты болды және құрамында 1,52 г элементті фосфор болды. Электролиз кезінде электролит механикалық араластырғышпен қарқынды араластырылды. Электролизден кейін ерітіндіде фосфат-ионына дейін тотыққан фосфор, ал тұнбадағы қосылыс құрамындағы мыс пен фосфор анықталды [78].

Зерттеу экспериментті рационалды жоспарлау әдістемесімен жүргізілді [178]. Шламнан фосфорды бөліп алу дәрежесіне электролит концентрациясының, температураның, тоқтығыздығының, араластыру жылдамдығының және электролиз ұзақтығының әсері зерттелді.

Алынған тәуелділіктердің табиғатын былайша түсіндіруге болады. Күкірт қышқылының концентрациясы жоғарылаған сайын тұнбадан фосфорды бөліп алу дәрежесі төмендейді. Қышқылдықтың бұл әсері Ле Шателье принципіне сәйкес келеді, өйткені реакция өнімдерінде қышқыл түзіледі, демек, бастапқы қышқылдықты арттыру соңғы өнімдердің түзілу жылдамдығын төмендетеді.

Ерітінді температурасы жоғарылаған сайын шламдағы фосфордың дисперстілігі жоғарылайды да, екі валентті мыс пен элементті фосфордың

өзара әрекеттесу жылдамдығы жеделдейді, бұл сәйкесінше фосфорды бөліп алу дәрежесінің жоғарылауына әкеледі.

Фосфорды бөліп алу дәрежесінің тоқтың тығыздығына тәуелділігі  $400 \text{ А/м}^2$  аймағында анық байқалатын максимумға ие. Ток тығыздығы  $400 \text{ А/м}^2$  жоғары кезінде анодта бәсекелес оттегінің бөліну реакциясының жылдамдығы артады. Процесс ұзақтығы ұлғайған сайын фосфорды бөліп алу дәрежесі тұрақты түрде артады. Араластыру жылдамдығының зерттелетін диапазондағы фосфорды бөліп алу дәрежесіне тәуелділігі, бөліп алу процесі жылдамдығының төмендеу тенденциясын көрсетеді, бұл, шамасы, қарқынды араластыру кезінде жаңадан түзілген мыс фосфидінің біртіндеп еруіне негізделген.

Маңызды жартылай функцияларды қамтитын эксперименттік деректер негізінде фосфорды бөліп алу дәрежесі үшін көп факторлы қорытынды теңдеу алынды [178].

Фосфор шламын электрохимиялық өндеудің оңтайлы шарттарын табу үшін қорытылған көп факторлы теңдеу қолданылды. Бұл шарттар: қышқыл концентрациясы  $1,02 \text{ М}$ , температура  $65^\circ\text{C}$ , ток тығыздығы  $400 \text{ А/м}^2$  және араластыру жылдамдығы  $900 \text{ айн/мин}$ . Осы жағдайларда есептелген фосфорды бөліп алу дәрежесі  $99,75\%$  құрады. Көп факторлы теңдеуді растау үшін оңтайлы жағдайларда тәжірибелердің бақылау сериясы жүргізілді. Шламнан фосфорды бөліп алу дәрежесі  $97,2\%$  құрады, бұл есептелген мәнге жақсы сәйкес келеді.

Сонымен, рационалды жоспарлау әдісін қолдана отырып, шламнан фосфорды электрохимиялық жолмен бөліп алуға әсер ететін әртүрлі факторлар зерттеліп, фосфор шламынан мыс электродының көмегімен анодты өндеу кезінде, шламдағы бастапқы фосфордың  $50\%$ -ы мыс фосфидіне, ал қалғаны фосфат-ионына айналатыны анықталды. Фосфорды жалпы (мыс фосфиді, фосфат-ион) бөліп алу дәрежесі электролит концентрациясына, ерітінді температурасына, ток тығыздығына, араластыру жылдамдығына және процестің ұзақтығына байланысты екені көрсетілді. Оңтайлы процесс шарттары және кейбір кинетикалық параметрлер анықталды.

Алынған зерттеулер нәтижелері, фосфор шламынан мыс фосфидін электрохимиялық әдіспен алуға болатындығын көрсетті.

## **5 МЕТАЛЛ ФОСФИДТЕРІНІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ ЖОЛДАРЫ**

### **5.1 Фосфидтердің физика-химиялық қасиеттері және халық шаруашылығында қолданылуы**

Фосфор өнеркәсібінің қарқынды дамуы өндіріс тиімділігін арттыруға және фосфор мен оның қосылыстарын алудың қолданыстағы процестерін жетілдіруге байланысты көптеген мәселелерді шешуді қажет етеді. Айнымалы металдардың фосфидтері, фосфаттары және құрамында фосфоры бар кұймалары халық шаруашылығының әртүрлі салаларында кеңінен қолданылады. Олар гальванотехникада, жартылай өткізгіштерде, жады элементтері ретінде, қышқыл электролиті бар отын элементтерінде анодты катализатор ретінде және т.б. қолданылады.

Халық шаруашылығында құрамында фосфоры бар өнімдерге сұранысының артуына байланысты бастапқы шикізатты неғұрлым толық өңдеуді, сондай-ақ өндіріс қалдықтарын технологиялық желіге тартуды қамтамасыз ететін жаңа тиімді технологияларды неғұрлым қарқынды жасау және оларды өндіріске енгізу қажет. Бұл өнеркәсіпте фосфор алу процесінде - фосфор шламы, феррофосфор және т.б. осылар сияқты жанама өнімдердің едәуір мөлшері пайда болады. Фосфор шламының шығымы қазіргі уақытта барлық алынған фосфордың 15-20% мөлшерін құрайды. Құрамында фосфор мөлшерінің жоғары болуына байланысты Фосфор шламын тұнба жинағыштарға жинау экономикалық тұрғыдан тиімсіз, сонымен қатар шламда улы элементті фосфордың болуы қоршаған ортаны оның әсерінен қорғаудың күрделі мәселесін тудырады.

Бүгінгі күні шламды өңдеудің қолданыстағы өнеркәсіптік белгілі әдістері жеткілікті тиімді емес. Осыған байланысты, қалдықтарды өңдей отырып, кондицияланған өнімдер алудың жаңа әдістерін жасау өзекті болып табылады. Сондықтан фосфидтерді алудың жаңа әдістерін іздестіру, сондай-ақ олардың электрохимиялық және термодинамикалық сипаттамаларын зерттеу өзекті ғылыми міндет, ал оның шешімі фосфоры бар шламды кешенді өңдеуді практикалық жүзеге асыруға нақты мүмкіндіктер жасайды.

Фосфидтер бейорганикалық қосылыстардың салыстырмалы түрде аз зерттелген тобы болып табылады. Қазіргі кезде фосфидтерге жататын 200-ден астам әртүрлі қосылыстар белгілі [179]. Әдебиеттерде сипатталған фосфидтерді алудың барлық белгілі әдістерінің әртүрлі кемшіліктері бар, сондықтан өнеркәсіпте кең қолданыс таба алмады. Осыған байланысты фосфидтер мен құрамында фосфор бар қорытпалардың химиясы мен технологиясы саласында халық шаруашылығының қажеттіліктері үшін фосфидті фазаларды синтездеудің жана, арзан және тиімді әдістерін жасау өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

**Фосфидтердің классификациясы.** Химиялық байланыстың түрлеріне сүйене отырып, Самсонов Г.В. фосфидтерді келесі негізгі топтарға жіктейді [180]:

а) s-элементтердің ионды-ковалентті фосфидтері (сілтілі, сілтілік жер, мыс, мырыш, бериллий және магний топшаларының металдары);

б) ds және fds-элементтерінің ауыспалы металдарының ковалентті-металл фосфидтері;

в) бейметалдар мен жартылай металдардың ковалентті фосфидтері (бор, кремний фосфидтері);

г) полифосфидтер, яғни құрамында мөлшері 50% ат.% -дан асатын ковалентті типті фосфор бар фосфидтер, қасиеттері негізінен фосфор-фосфор байланыстарымен анықталатын және жартылай өткізгіштік қасиеттерімен (CuP, FeP<sub>2</sub>, CoP<sub>3</sub>, NiP<sub>3</sub>, RuP<sub>2</sub> және т.б.) анықталады.

Полифосфидтер және олардың қасиеттері [181,182] еңбектерде жіті қарастырылған.

### 5.1.1 Фосфидтердің физика-химиялық қасиеттері

Ауыспалы металл фосфидтерінің физика-химиялық қасиеттері өте аз зерттелген.  $I/N_n$  факторымен сипатталатын (мұндағы N – бас квант саны, n- d-деңгейіндегі электрондар саны) жоғары дәрежелі толтырылмаған электрондық d-қабаттары бар ауыспалы металл (титан, цирконий, ванадий, гафний) фосфидтерінің құрылымдарының жақындығы кезінде, IV және V топ металдары карбидтері мен нитридтерін ендіру фазасы құрылымдарына осы қосылыстар кластарының қасиеттерінің салыстырмалы ұқсастығын да ескеру керек. Бірақ фосфордың металдық торларда орналасуы олардың қатты кеңеюіне әкеледі, бұл металл атомдары арасындағы, сондай-ақ металл мен фосфор арасындағы байланыстарды әлсіретеді және тор беріктігінің жалпы төмендеуін тудыруы керек. Көміртегімен салыстырғанда фосфордың төменгі бірінші және кейінгі иондану потенциалдары осы геометриялық әсерді өтеуі тиіс. Сондықтан осы металдар тобы фосфидтерінің кристалдық торларындағы электрон тығыздығының таралуы, күйлерінің жоғары тығыздықтарында олардың карбидтеріндегі таралуына жақын болуы керек. Осыған байланысты, ақаулық коэффициенті ( $I/N_n$ ) жоғары металдардың фосфидтері үшін сол металдардың карбидтеріне қарағанда электр кедергісі үлкен болады деп күту керек.

d-Деңгейінің толтырылуының одан да төмен дәрежесі бар металл фосфидтеріне өткен кезде, басқа ұқсас жағдайлардағы сияқты, электрон концентрациясының салыстырмалы максимумының фосфор атомдарының өзектеріне қарай ығысуын және иондық байланыстың үлесінің пайда болуын немесе металдық сипатты әлсіретеді, бұл сонымен қатар фосфор атомдарының элементтері бар құрылымдардың пайда болуымен көрінеді. d-қабықшасының орташа толтырылу дәрежесі бар ауыспалы металдардың (тантал, ниобий, хром, молибден және вольфрам) фосфидтері айтарлықтай каталитикалық қасиеттерге ие болуы керек.

Архаров және т.б. [183] еңбегінде, фосфордың темірге және кобальтқа диффузиясын зерттеген, 400-600°C температурада темірде құрамы

анықталмаған фосфид қабаты, ал кобальтта сол температурада негізінен фосфидтен тұратын қабат –  $\text{CoP}$  түзілетінін көрсетті.

Бұл кезде фосфордың металға диффузиясы бір бағытта жүреді, яғни фосфор металға диффузияланады, керісінше емес. Бұл фосфордың салыстырмалы түрде төмен бірінші иондану потенциалымен түсіндіріледі, оның атомдарының салыстырмалы түрде үлкен радиусына қарамастан, электрондардың салыстырмалы түрде төмен акцепторлық қабілеті бар темір және кобальт сияқты металдардың торларына ауысуымен бір мезгілде диффузияланады.

Фосфордың периодтық жүйенің III топ элементтері– бор, алюминий, галлий, индий және таллиймен қосылыстары –сыртқы орбитасында бір атомға келетін төрт электронға ие, бұл түрі алмазға ұқсас кристалдық тордың түзілуіне қажет. Бұл кристалдардағы валенттік зона толығымен толтырылған және идеалды жағдайда олар өткізгіш емес; олар токты тек тордың термиялық қозуының нәтижесінде немесе электрондар арасындағы сандық қатынасты өзгертетін ақаулар немесе қоспалар болғанда ғана өткізе бастайды. Басқаша айтқанда, В компоненті фосфор болып табылатын  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  типті барлық қосылыстаралмаз торының екі рет орын басқан құрылымына ие, яғни мырыш алдамшысы торы бар типтік жартылай өткізгіштер болып табылады.

Фосфидтердің магниттік қасиеттері, әсіресе ауыспалы металдар үшін, іс жүзінде зерттелмеген. Бұл мәселе бойынша аздаған деректер еңбекте келтірілген [184].

Фосфидтердің түзілу жылулары туралы мәліметтерді жүйелі түрде талқылаудың алғашқы талпыныстары Шукарев пен оның әріптестері [185-187], олар фосфидтердің, сондай-ақ нитридтердің, арсенидтердің және антимонидтердің түзілу жылуларының байланыстың өзгеру сипатына тәуелділігін көрсеткен.

Нитридтермен салыстырғанда ауыспалы металл фосфидтерінің түзілу жылуларының төмен болуы, соңғысындағы металдық байланыстың үлкен үлесін көрсетеді, бұл фосфор атомының бірінші иондану потенциалының төмендігінен және фосфор электрондарының ауыспалы металл атомының ядросына қарай сәйкес ығысуынан туындайды. Ауыспалы металдардың фосфидтерінің түзілу жылулары барлық жағдайда бірдей металдардың нитридтерінің түзілу жылуларынан төмен болады деп күтуге болады, ал фосфидтердің түзілу жылулары металл атомдарының электронды d-қабаттарының толтырылмау дәрежесінің жоғарылауымен жоғарылауы керек.

Фосфор атомдарының бір-бірімен коваленттік байланыс түзуқабілеті, әсіресе фосфор мөлшері салыстырмалы жоғары фосфидті фазаларда ауыспалы металдардың түзілу жылуларының мәніне де әсер етуі керек. Сондықтан көміртегі атомымен салыстырғанда фосфор атомының иондану потенциалы төмен болғанымен, фосфидтердің түзілу жылулары бірдей ауыспалы металдардың карбидтерінің түзілу жылуларынан біршама жоғары болуы керек (металл атомына есептелген).

### 5.1.2 Металл фосфидтерін алудың белгілі әдістері

Фосфор периодтық жүйенің Bi, Sb, To [188] басқа барлық элементтерімен химиялық қосылыстар түзетіндігі белгілі. Фосфидтердің көпшілігі жеткілікті таза күйде алынған және дұрыс сипатталған.

Фосфидтерді алудың ең қарапайым әдістерінің ішінде металды қызыл фосфор немесе фосфор буымен инертті атмосферада немесе вакуумда қыздыру болып табылады [39]. Алайда металдарды фосформен тікелей балқыту фосфорбуларының жоғары шыдамдылықтарының себебінен қиындайды, бұл нәтижесінде алынған қорытпалардың тигель материалының құрамдас бөліктерімен немесе пеш төсемімен ластануын тудырады.

Термиялық тұрақты фосфидтерді алу үшін, Бильц және әріптестері [39] фосфордың металмен әрекеттесу әдістемесінің түрін өзгертті. Бұл әдісте фосфидтердің синтезі жоғары температурада (1100°C дейін) фосфордың артық мөлшерімен жабық жүйеде жүргізіледі. Бұл процесс әдебиеттерде біршама жіті сипатталған.

[189,190] авторлар жұмыстарында фосфидтерді алу үшін қызыл фосфор немесе фосфор буының орнына фосфорлы сутекті пайдалану мүмкіндігі туралы зерттеулер жүргізген. Бұл зерттеулер фосфорлы сутегінің сәйкес температураға дейін қыздырылған металмен әрекеттесуіне негізделген. [39] жұмыс авторлары фосфорлы сутегінің артық мөлшерін пайдалана отырып,  $Ag_3P$ ,  $Cu_3P$ ,  $Au_3P$ ,  $Hg_3P$ ,  $Hg_3P_2$  сияқты таза металл фосфидтерінің бірқатарын синтездеді.

Басқа нұсқаларда фосфидтерді, фосфинмен металл тұздарының ерітінділерімен әрекеттесуі арқылы алу ұсынды [18].

Фосфин тұздарды металға дейін тотықсыздандыратыны, ал өзі фосфор оттегі қышқылдары мен фосфидке дейін тотығатыны анықталды.

Әдебиеттерде [191,192] фосфаттарды көміртегі, сутегі және басқа тотықсыздандырғыштармен жоғары температурада тотықсыздандыру арқылы фосфидтерді алу әдістері ұсынылған. Бірақ бұл әдістер таза өнім алуға мүмкіндік бермейді және фосфидтердің шығымы шамалы.

[193] жұмыс авторлары жану режимінде фосфидтерді алу әдісін ұсынды. Әдістің мәні жану кезінде металл ұнтақтары мен қызыл фосфор қоспасының сатылы өзара әрекеттесуінде жатыр. Алынған фазалардың тазалығы бастапқы материалдардың тазалығына байланысты.

[39] жұмыста ғалымдар Андреу және Шен құрамында натрий фосфаты және мыс, темір, кобальт, никель, марганец, ванадий, хром және молибден оксидтері бар балқымаларды электролиздеу арқылы көрсетілген металдардың фосфидтерін алғандығын ата өткен, және қатаң белгілі бір құрамды фосфид түзуге қажет делінген. [39] жұмыста алғашқы зерттеуші ғалымдардың бірі Ройеннің темір фосфидтерін алу мысалында электролиз кезінде болатын процестердің механизмі жан-жақты зерттегендігін атап өткен.

Жалпы алғанда, фосфидтерді алудың барлық көрсетілген пирометаллургиялық әдістері күрделі жабдықты жобалаумен және

процестердің жоғары температуралық жағдайларымен байланысты бірқатар іргелі кемшіліктерге ие. Сондықтан соңғы жылдары фосфидтер алу технологиясын жеңілдету жұмыстары жүргізілуде. Сондай перспективті бағыттардың бірі – фосфор шламының фосфор өндірісінің қалдықтарынан фосфидтерді алудың химиялық және электрохимиялық әдістері.

Фосфор шламын мыс сульфатының сулы ерітіндісімен өңдеу арқылы мыс фосфиді мен күкірт және фосфор қышқылдарының қоспасын алуға бағытталған жұмыстар бар [194,195]. Мыс фосфидін алу, фосфордың мыс сульфатының ерітіндісімен әрекеттесу реакцияларына негізделген, олар күрделі көп сатылы механизм арқылы жүреді, олар жиынтық түрінде мына теңдеумен көрсетіледі:



Бұл кезде шламдағы элементті фосфордың 50% мөлшері мыс фосфидіне айналады, ал қалғаны фосфор қышқылына дейін тотығады.

Өз уақытында Қазақстан Республикасы Ғылым академиясының Химия-металлургия институтының қызметкерлері мыс фосфидін алудың бірқатар әдістерін әзірледі. Атап айтқанда, [127] жұмысында мыс фосфидін алу үшін стехиометриялық мөлшерде алынған 0,51-1,53 М күкірт қышқылы ерітіндісінде элементті қызыл фосформен мыс ұнтағы пайдаланылды. Алынған мыс фосфиді тұнбасының құрамы 12% фосфор және 89% мыстан тұрады.

Мыс фосфидін [128] электрохимиялық агломерациялауда мыс көзі ретінде мыс анодтары пайдаланылады. Бұл әдістің мәні мынада: мыс электродының фосфор қышқылы ерітіндісіндегі анодтық поляризациясы кезіндемыскелесі реакцияғасәйкесериді:



Содан кейін анод аумағындағы мыс иондары фосформен әрекеттесіп, мыс фосфидін түзеді. Дегенмен, бұл әдістердің барлығы зертханалық зерттеулер шегінде жүргізілген.

Сонымен, әдеби деректерді талдау фосфидтер синтезі мәселесі әлі де зертханалық зерттеу сатысында және өнеркәсіптік пайдалану үшін әлі шешілмеген деген қорытындыға әкеледі. Сондықтан фосфидтерді алудың жаңа, арзан және экологиялық таза әдістерін жасау қажет.

### 5.1.3 Фосфидтердің электрохимиялық қасиеттері

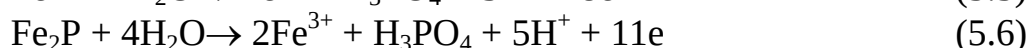
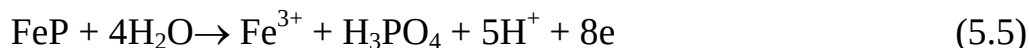
Әдебиеттегі мәліметтер металл фосфидтерінің электрохимиялық қасиетіне арналған зерттеулер өте шектеулі екенін көрсетеді. Бұл фосформен металл қосылыстарының қасиеттері туралы ақпараттың аздығынан да, фосфидтерді алудың технологиялық қиындықтарына да байланысты.

Жұмыста [39, 196] никель, мыс және темірдің металл-фосфор қорытпаларының анодты қасиеттері зерттелген. Мысалы, [83] жұмыста  $\text{Fe}_2\text{P}$ -нің еруі хлорид иондары бар электролиттерде басым жүретіндігі атап өтілген. Авторлар атап өткендей, бұл кезде бастапқыда белсенді атомарлы хлор түзіледі де, содан кейін төмендегі реакцияға сәйкес  $\text{Fe}_2\text{P}$ -дін тотықтырады:



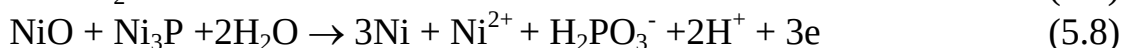
$\text{PCl}_5$  одан әрі гидролизденіп, фосфор және тұз қышқылдарын түзеді.

$\text{FeP} + \text{Fe}_2\text{P}$  темір фосфидтерінің қоспасы болып табылатын техникалық феррофосфордың электрохимиялық қасиетін [197] жұмыс авторлары 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  және  $\text{HCl}$  сулы ерітінділерінде зерттеген. Феррофосфордың анодты тотығуға төзімділігі жоғары екендігі анықталған. Феррофосфордың анодты еруінің жорамалданған механизмі ұсынылған, ол келесі теңдеулермен өрнектеледі:



[198] жұмыста галлий фосфидінің қышқылды және сілтілі орталарда еру механизмі зерттеліп, ұсынылған.

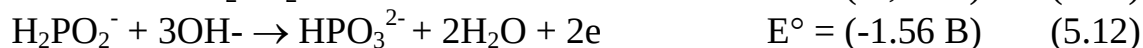
[199] жұмыста қышқыл ерітінділердегі ауыспалы металл фосфидтерінің анодты қасиеті зерттелген. Бұл жұмыста  $\text{Ni-P}$  қорытпасының (8,0 масс. % P) қышқыл ерітінділерде белсенді еритіндігі атап өтілген. Авторлар бұл ерекшелікті қорытпаның фазалық құрамымен байланыстырады.  $\text{Ni-P}$  қорытпасының беттік құрамы (8,0 масса% P)  $\text{Ni}$  және  $\text{Ni}_3\text{P}$  тұрады. Электродты ерітіндіге батырған кезде еріткіш молекулаларының немесе электролит компоненттерінің адсорбциялануынан оның беті лезде өзгерістерге ұшырайды. Демек, байқалатын ерігіштік никельдің еру және  $\text{Ni}_3\text{P}$  тотығу потенциалдары сәйкес келгенде пайда болуы тиіс. Тотығу процесі, төмендегі схема бойынша  $\text{NiO}$  каталитикалық қатысуымен жүруі мүмкін:



Сондай-ақ, [199] жұмыста темір, никель және кобальт металл-фосфор қорытпаларының сілтілі ортадағы анодты қасиеті зерттелген. Мәліметтер бойынша [199], алғашқы сәттерде темір сияқты  $\text{FeP}$  электродтарының еруі артады. 0,5 В потенциалында  $\text{FeP}$  электродтарындағы анодты процестің жылдамдығы темір электродына қарағанда шамамен 1,5 есе жоғары. Темірдің пассивтену себебін  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  немесе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сияқты фазалық оксидтердің пайда болуымен байланыстырады.



[200] мәліметтері бойынша  $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ , (-0,87 В) және  $\text{Fe}(\text{OH})/\text{Fe}(\text{OH})_3$ , (-0,56 В) тепе-теңдік потенциалдары сілтілі ерітінділердегі фосфордың стандартты тотығу потенциалдарына қарағанда айтарлықтай оң мәндерге ие.



Фосфор және оның толық тотықпаған оксианиондары электродта тотықтығып, сол арқылы оны деполяризациялау арқылы пассивацияға кедергі келтіруі мүмкін.  $\text{FeP}$  электродтарындағы еру жылдамдығының жоғарылауы, темірмен фосфордың аралас тотығу өнімдерінің түзілуімен де байланысты. Сондай-ақ  $\text{CoP}$  және  $\text{NiP}$  кұймаларының еруінің анодты процесіне шекті ток аймағындағы фосфордың шамамен бірдей әсері туралы деректер берілген.

Сонымен, ауыспалы металдардың электрохимиялық қасиеттеріне фосфордың әсері туралы мәліметтер жеткіліксіз. Осы мәселеге арналған еңбектерде фосфордың құрамында фосфоры бар кұймалардың электрохимиялық қасиеттеріне әсер етуінің қарама-қайшы сипаты анықталды және бұл құбылыстың табиғаты жеткілікті түрде зерттелмеген және одан әрі зерттеуді қажет ететіні анық.

#### 5.1.4 Металл фосфидтерінің халық шаруашылығында қолданылуы

Фосфидтер техника мен ғылымның алуан түрлі салаларында кеңінен қолданылады. Металл фосфидтерінен өнеркәсіптік масштабта -  $\text{Fe}_2\text{P}$  және  $\text{FeP}$  [201], мырыш фосфиді [202] және мыс фосфиді [203] бар феррофосфор өндіріледі. Әдебиеттерде фосфор өндірісінің қосалқы өнімі болып табылатын техникалық темір фосфиді - феррофосфорын қолданудың әртүрлі әдістері ұсынылған.

Сатаев М.С. және оның әріптестері [204-206] феррофосфордан әртүрлі электролиттердің сулы ерітінділерінде электрохимиялық еріту арқылы темір фосфаттарын алу мүмкіндігін зерттеді.

Құрамында фосфоры бар дәнекерлеуіштер, негізінен мыс негізіндегі, сонымен қатар никель негізіндегі дәнекерлеуіштер кеңінен қолданылады. Олардың өздігінен дымқылдағыштық қасиеттері бар және дәнекерленген беттерді жақсы ылғалдандырады. Мыс фосфиді негізіндегі дәнекерлеуіштер жез бөлшектерін дәнекерлеу үшін қолданылады және құрамында күмісі бар көптеген дәнекерлеуіштердің толыққанды алмастырғышы болып табылады [39].

Ұнтақты металлургия жолымен алынған бірқатар материалдарды фосформен легирлеудің болашағы зор. Ni-P жүйесінде салыстырмалы түрде төмен балқитын эвтектиканың (11% P кезінде 880°C) болуы, осы қорытпаларды вольфрамды [207] қақтауды белсендіру үшін, CrC<sub>2</sub>-Ni [208], TiB-Ni типті қатты қорытпалардың никельді байланыстырғышын легирлеу үшін пайдалануға мүмкіндік берді. Құрамында 1%-ға дейін P бар қақталған темір қорытпалары магниттік [209], фрикциялық [210] және антифрикциялық [211] материалдарын жасау үшін де қолданылады. Көптеген металдар мен бейметалдардың фосфидтерін жартылай өткізгіштер ретінде қолдану ең перспективті болып табылады.

A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> типті жартылай өткізгіш қосылыстар класына жататын фосфидтерге ерекше назар аударылады. Әдеби деректер көрсеткендей, бұл қосылыстар Холл ЭҚҚ датчиктері, жартылай өткізгіш тетрод аралықтары, күн батареялары үшін термоэлементтер, инфрақызыл сәулелерді қабылдағыштар және т.б. ретінде пайдаланылады [39].

Электрохимиялық немесе химиялық әдістермен жағылатын қатты құрамында фосфоры бар жабындарды жасау, машина бөлшектерінің тозуға төзімділігін арттыру үшін қолданылады. Атап айтқанда, бұл мақсаттар үшін құрамында никель фосфидтері бар жабындар қолданылады. Бұл жабындар никельді оның тұздарының сулы ерітінділерінен гипофосфиттердің көмегімен электр тогын қолданбай тотықсыздандырып алынады. Никельфосфидті қабаттар негізге жақсы жабысады және қаттылығы жоғары, сонымен қатар тығыз, қабатсыз құрылымға ие. Қазіргі уақытта алынған металл-фосфор қорытпалары – никель-фосфор, желе-фосфор, кобальт-фосфор, хром-фосфор, сонымен қатар мырыш және мыстың гальваношөгінділері металл қорытпалары мен таза металдардан жасалған жабындарға қарағанда құнды артықшылықтарға ие. Құрамында фосфоры бар жабындар контакттер, өткізгіш қабаттар және жоғары коэрциивті материалдар ретінде, соның ішінде компьютерлерде жады элементтері үшін де қолданылады [39].

Жаңа перспективті материалдардың бірі - аморфты металл қорытпалары болып табылады. Олар жоғары қаттылыққа, химиялық төзімділікке және пайдалы магниттік қасиеттерге ие. Шетелдерде өндірілетін аморфты қорытпалар, мысалы Metglas 2826 - Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>16</sub>B<sub>6</sub>, Metglas 2826A – Fe<sub>32</sub>Ni<sub>35</sub>Cr<sub>15</sub>P<sub>12</sub>B, Metglas 2615 – Fe<sub>80</sub>P<sub>16</sub>C<sub>3</sub>B ең жақсы жұмсақ магнитті қорытпаларды толығымен ауыстыруға мүмкіндік береді [39].

Фосфидтерді гетерогенді катализ процестерінде де қолдануға болады. Темір фосфидтерінің FeP, Fe<sub>2</sub>P [39] каталитикалық белсенділігін зерттеу 450°C температурада FeP бес сағаттық әсерден кейін белсенділікке ие болатынын, ал Fe<sub>2</sub>P бірден анағұрлым жоғары белсенділік көрсететінін көрсетті.

Циклогексанолды циклогексанонға дейін дегидрлеу реакциясының катализаторы ретінде никель және кобальт фосфидтерін қолдану туралы мәліметтер бар [212]. Фосфидтердің каталитті белсенділігі туралы мәселе аз зерттелген және жан-жақты зерттеуді қажет етеді.

Әдеби деректер көрсеткендей, құрамында фосфоры бар құймалар мен металл фосфидтері ғылым мен техниканың әртүрлі салаларында кеңінен қолданылуда.

## **5.2 Мыс фосфидінің сулы ерітіндердегі электрохимиялық қасиетін зерттеу**

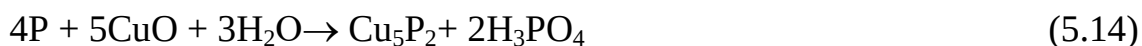
### **5.2.1 Сулы ерітінділерде фосфор мен мыс (II) оксидінің әсерлесуі арқылы мыс фосфидін алу**

Мыс фосфидін, негізінен, өте жоғары температурада мыс ұнтағынэлементті қызыл фосфорға тікелей әсер етуі арқылы алады. Бірақ металдарды фосформен тікелей балқытуды, фосфор буларының жоғары қысымы қиындатады, бұл алынған фосфидтердің тигель материалының құрамдас бөліктерімен және пеш қаптамасымен ластануын тудырады. Осыған байланысты металл фосфидтерін синтездеудің принципіалды жаңа, арзан, экологиялық таза технологияларын жасау өте өзекті мәселе.

Таза мыс фосфидін алу және әдісті жеңілдету үшін А. Баешов өз шәкірттерімен бірге фосфор қышқылы ерітіндісіндегі элементті фосфордың мыс(II) оксидімен әрекеттесуі арқылы мыс фосфидін алу мүмкіндігін зерттеген [213]. Мыс фосфидінің шығымына әртүрлі факторлардың әсерін неғұрлым толық бағалау үшін рационалды тәжірибелік жоспарлау әдісін қолдану арқылы зерттеулер жүргізген [214,215]. Авторлар мыс фосфидінің шығымына әртүрлі факторлардың, атап айтқанда фосфор қышқылының концентрациясының, ерітінді температурасының, процесс ұзақтығының, араластыру жылдамдығының және мыс оксиді мен фосфордың салмақтық қатынасының әсерлерін зерттеген.

Авторлар тәжірибелер айналу жылдамдығы реттелетін араластырғышпен жабдықталған термостатталған 300 мл ұяшықта жүргізген. Қыздырылған фосфор қышқылы ерітіндісіне элементті ақ фосфор мен мыс (II) оксидін салып, механикалық араластырғышпен араластырылды. Барлық эксперименттерде фосфордың салмағы тұрақты және 0,8 г құраған. Белгіленген уақыттан кейін қатты және сұйық фазаларды сүзу арқылы бөліп, сүзіндіде мыс қалдығын, тұнбада мыс пен фосфорды анықтаған [24]. Рентгенфазалық, электронды-оптикалық және химиялық талдауға сәйкес реакция өнімі мыс фосфиді екендігі анықталған. Мыс фосфидінің электронды микроскопиясы, 2,68; 2,40; 2.17; 1,75; 1.57 кезінде фосфидтің электронограммасындағы максимумдар рентгенфазалық талдау деректерімен 2.17 (26); 2,40 (23); 1,75(34) сәйкес келетіндігін көрсеткен.

Жүргізілген зерттеу нәтижелері бойынша, фосфор қышқылының концентрациясының жоғарылауымен мақсатты өнім – мыс фосфидінің шығымы артады. Бұл фосфор қышқылының концентрациясының жоғарылауымен мыс оксидінің еру жылдамдығының жоғарылауымен және фосфордың екі валентті мыс иондарымен келесі реакция бойынша әрекеттесуінен жоғарылауымен түсіндіреді:



Химиялық талдау нәтижелері көрсеткендей, бастапқы фосфордың жартысы мыспен байланысып, мыс фосфидін түзеді, ал қалған 50% фосфат иондары түрінде ерітіндіге өтеді.

Температура және араластыру жылдамдығы артқан сайын мыс фосфидінің шығымы артады, өйткені фосфордың дисперстілігі жоғарылайды және сәйкесінше оның екі валентті мыс иондарымен әрекеттесу жылдамдығы артады.

Мыс фосфидінің түзілу дәрежесінің процес ұзақтығына тәуелділігі бойынша, процесс ұзақтығы 1,5 сағат кезінде максимумға ие. Процесс ұзақтығының ұлғаюымен мыс фосфидінің түзілу дәрежесі төмендейді. Өнім шығымының төмендеуі, шамасы, жаңадан пайда болған мыс фосфидінің ішінара еруімен түсіндіріледі. Мыс оксиді + фосфордың салмақтық арақатынасын - 3,5: 4-1-ден жоғарылату тиімсіз, өйткені бұл жағдайда өнім шығымының айтарлықтай өсуі байқалмайды. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде алынған қорытылған көпфакторлы теңдеу, мыс фосфидін алудың оңтайлы шарттарын табу үшін пайдаланылды. Есептелген тиімді технологиялық жағдайлар келесі мәндерге ие: фосфор қышқылының концентрациясы 200 г/л, температура 85°C, процесс ұзақтығы 1,5 сағат, араластыру жылдамдығы 1100 айн/мин, CuO: P салмақтық арақатынасы - 3,5:1. Осы шарттарда мыс фосфидінің шығымының есептік мәні 96,5% құраған [39].

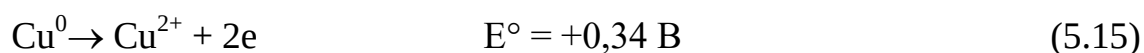
Бұрын фосфор өндірісінде, мыс фосфидін мыс сульфаты ерітіндісінің фосфор шламымен әрекеттесуі арқылы өндірілген [216]. Мыс фосфидін алу фосфордың мыс сульфатының ерітіндісімен реакциясына негізделген және (5.1)- теңдеуімен берілген.

Дегенмен, технологиялық іске асырудың қарапайымдылығына қарамастан, бұл әдіс бірқатар кемшіліктерге ие: біріншіден, осы әдіспен алынған мыс фосфидінің құрамында сульфатты күкірт бар, оның болуы алынған өнімнің сапасын күрт нашарлатады; екіншіден, фильтраттағы күкірт және фосфор қышқылдарының қоспасы түрінде екіншілік қалдықтар түзіледі, бұл сәйкесінше қосымша өңдеуді қажет етеді, бұл қосымша операциялар мен шығындарды талап етеді. Фосфор өндірісінде жүргізілген сынақтардың нәтижелері бойынша мыс оксидін мыс доноры ретінде пайдалану, купоросты технологияға тән барлық негізгі кемшіліктерді жояды.

Авторлардың жүргізген сынақ нәтижелері, мыс фосфидін алудың ұсынылған әдісі мыс фосфиді мен фосфор қышқылының өнеркәсіптік ауқымды синтезі үшін сәтті қолдануға болатындығын көрсеткен.

### 5.2.2 Фосфор шламын айнымалы токпен поляризациялау арқылы мыс фосфидін алу

Металл фосфидтерін алудың перспективалы бағыттарының бірі, жоғарыда айтылғандай, электрохимиялық әдістерді қолдану болып табылады. Бұған дейін А.Баешов және оның әріптестері мыс электродынэлементті фосфор қатысында қышқылды ерітінділерде анодты поляризациялау кезінде мыс фосфидін алу мүмкіндіктерін зерттеген болатын. Бұл әдістің мәні мынада: мыс электродын фосфор қышқылы ерітіндісінде анодты поляризациялау кезінде мыс келесі реакцияға сәйкес ериді:



Содан кейін анод маңы аумағында мыс иондары фосформен әрекеттесіп, мыс фосфидін түзеді. Дегенмен, технологиялық схемалардың күрделілігіне байланысты, бұл әдіс зертханалық зерттеу шеңберінен шықпады. Демек, фосфидтерді алудың жаңа, тиімді әдістерін жасау қажеттілігі туындады.

Қазіргі уақытта айнымалы ток электрохимиялық технологияда кеңінен қолданылаындығы белгілі. Симметриялы айнымалы токты электрохимиялық ұяшық арқылы өткізген кезде, негізінен, бағытталған процестер жүрмеуі керек, өйткені катодты жартылай периодында азайған өнім анодты жарты периодта кері тотығуы керек. Бірақ электролиз шарттарына, электрод материалына және т.б. жағдайларға байланысты өнеркәсіптік жиілігі 50 Гц айнымалы ток арқылы электрохимиялық процесті мақсатты түрде жүргізуге болатындығы көрсетілді. Осы тұрғыдан алғанда, айнымалы токпен поляризациялау арқылы металл фосфидтерін синтездеу мүмкіндігі қызығушылық тудырып отыр.

Авторлар құрамында фосфор қышқылы мен фосфор шламы бар ерітіндіде айнымалы токпен поляризациялау арқылы мыс фосфидін алу мүмкіндігін көрсеткен. Электродтар ретінде мыс пен титан пайдаланылған. Мыс фосфидінің ток бойынша шығымына, мыс және титан электродтарындағыток тығыздығының, электролиттің температурасы мен концентрациясы, процесс ұзақтығы және айнымалы ток жиілігінің әсері зерттелді. Электродтар ретінде мыс пластинкасы және титан сымы қолданылған. Шлам өлшендісі барлық тәжірибелерде тұрақты және құрамында 0,8 г элементті фосфор бар. Электролиз кезінде электролит механикалық араластырғышпен қарқынды түрде араластырылды.Әрбір тәжірибенің ұзақтығы 0,5-2,5 сағат. Белгіленген уақыттан кейін қатты және сұйық фазалар сүзу арқылы бөлініп, тұнбадағы мыс пен фосфордың мөлшерін анықтаған. Ток бойынша шығым айнымалы токтың бір жартылай периодында мыс электродының массасының азаюы арқылы есептелді.

Мыс электродындағы ток тығыздықтарының 100-500 А/м<sup>2</sup> диапозондарында ток бойынша шығым күрт артады және ток тығыздығы

1000 А/м<sup>2</sup> дейін одан әрі жоғарылағанда баяу төмендейді. Мыс электродындағы ток тығыздығы 500 А/м<sup>2</sup>–дан жоғары кезінде ток бойынша шығымның төмендеуі, ең алдымен, мыс электродының біртіндеп пассивтелуімен түсіндіріледі. Мыс фосфидінің шығымына титан электродындағы ток тығыздығы 0-ден 150 кА/м<sup>2</sup>-ге дейін артқан сайын өзінің максималды 92,5%мәніне жетеді. Ток тығыздығының одан әрі ұлғаюы ток бойынша шығымның төмендеуіне әкеледі.

Синусоидалы айнымалы ток өткен кезде Cu(II) иондарын түзе отырып мыс электродының еруін былайша түсіндіруге болады: айнымалы токтың анодты жартылай периодында титан электроды бетінде вентильдік жартылай өткізгіш қасиеті бар оксидті қабық түзіледі, бұл тізбекте электр тогының өтуін тоқтатады, сондықтан мыс электродында іс жүзінде ешқандай электрохимиялық реакциялар жүрмейді. Ал катодты жартылай периодта, титан электродында газ түріндегі сутегі келесі реакцияға сәйкес бөлінеді:



сондай-ақ, титан оксиді қабықшасының біртіндеп тотықсыздануы жүреді және бұл кезде ток электр тізбегі арқылы кедергісіз өтеді. Бұл кезде мыс электроды анодты жартылай периодта болады және онда келесі реакция жүреді:



Диспергирленген ақ фосфор өз кезегінде екі валентті мыс иондарымен әрекеттесіп, мыс фосфидін түзеді. Көрініп отырғандай, бұл жағдайда титан электроды бір мезгілде түзеткіш және көмекші электрод ретінде қызмет етеді. Титан электродындағы ток тығыздығының жоғарылауымен мыс еруінің ток бойынша шығымының артуы жартылай өткізгіш, титан оксидті пленкасының түзілу жылдамдығының жоғарылауымен түсіндіріледі. Ток тығыздығы 150 кА/м<sup>2</sup>-дан жоғары болған кезде мыс фосфидінің ток бойынша шығымы күрт төмендейді. Бұл, шамасы, жоғары ток тығыздығында титан электродында жартылай өткізгіштік қасиеттері айтарлықтай төмен болатын борпылдақ оксидті қабықтардың пайда болуымен түсіндіріледі. Сонымен қатар, жоғары ток тығыздығында титан оксиді пленкасының электрлік бұзылуы орын алуы мүмкін.

Фосфор қышқылының концентрациясын 300 г/л дейін жоғарылағанда ток бойынша шығым артады. Электролит концентрациясының одан әрі жоғарылауы ток бойынша шығымның төмендеуіне әкеледі. Бұл жоғары концентрацияларда мыс электродының пассивтелу процесінің күшеюіне байланысты болса керек.

Ерітінді температурасының жоғарылауымен, тұнбадағы фосфордың дисперстілігі жоғарылайды және екі валентті мыс иондарының фосформен

әрекеттесу жылдамдығы жеделдейді, бұл сәйкесінше мыс фосфиді түзілуінің шығымының жоғарылауына әкеледі.

Мыс фосфидінің түзілуінің ток бойынша шығымының процесс ұзақтығы 1 сағат кезінде максимум мәнге ие. Процесс ұзақтығының одан ары ұлғаюы, мыс фосфидінің түзілуінің ток бойынша шығымын баяу төмендетеді. Өнім шығымының төмендеуі, жаңадан түзілген мыс фосфидінің біртіндеп еруімен түсіндіруге болады. Сонымен қатар, 40-500 Гц аралығындағы айнымалы ток жиілігіне байланысты мыс фосфидінің түзілуінің ток бойынша шығымының өзгеруі зерттелген.

Авторлардың жүргізген зерттеу нәтижелері көрсеткендей, мыс электродының максималды еруі 50 Гц жиілікте байқалады. Осылайша, зерттеулер нәтижесінде айнымалы ток көмегімен, фосфор шламынан мыс фосфидін алудың электрохимиялық әдісін ұсынды. Оңтайлы жағдайларда мыс фосфидінің шығымы 95% жетеді. Электрохимияда поляризациялық қисықтарын түсіру кезінде  $\lg i - 1/T$  (Горбачев әдісі) тәуелділігін пайдаланып процестердің активтену энергиясын анықтау әдісі бар екендігі белгілі. Жұмыста [215]  $dI/d$  мәнін  $dc/d$  мәніне олардың пропорционалдылығына байланысты ауыстыру мүмкіндігі көрсетілген. Жұмыстың авторы  $\ln TШ - \ln C$  тәуелділігінен реакция ретін есептеу мүмкіндігін негіздеді. Осы ережелерге ұқсастық бойынша келесі түрлендірулердің бірқатарын жүргізу арқылы активтену энергиясын есептеу үшін  $\ln TШ - 1/T$  тәуелділігін қолдануға болады:

$$TШ = m_{\text{практ}}/m_{\text{теор}} \cdot 100\% = CV/m_{\text{теор}}$$

$$m_{\text{практ}} = CV$$

$$C = TШ \cdot m_{\text{теор}}/V \cdot 100\%$$

$$I = f(c), \text{ онда } I = C$$

$$I = TШ \cdot m_{\text{теор}}/V \cdot 100\% = TШ \cdot A'$$

$$\ln I = \ln TШ + \ln A' = A - E_{\text{акт}}/R \cdot 1/T$$

Осы тәуелділік бойынша мүмкін болатын активтендіру энергиясы есептелді және 11,76 кДж/моль құрады, бұл реакцияның диффузиялық сипатын көрсетеді. Тәжірибе деректері бойынша есептелген 0,568 реакция ретінің нөлдік емес мәні де мыс фосфидінің түзілуіне фосфор қышқылы концентрациясының әсерін көрсетеді. Зерттеу нәтижелерін аосфор шламын мыс фосфидіне дейін электрохимиялық өңдеуде қолдануға болады.

### 5.2.3 Фосфор шламын өңдеу кезінде түзілген мыс фосфидін флотация арқылы бөліп алу

Фосфор шламынан мыс фосфидтерін алу үшін, өңдеудің барлық белгілі әдістері, олардың технологиялық қарапайымдылығына қарамастан, фосфор шламының минералды бөлігінен тауарлық мыс фосфидін бөлудің күрделілігімен қиын. Шлам құрамына элементті фосфордан басқа минералдық бөлік, яғни шикізат құрамындағы әртүрлі металл оксидтері мен

органикалық қосылыстар енеді, ол фосфорды электросублимациялауда қолданылатын электродтық масса және көміртегі-графит блоктар құрамында енетіндігі белгілі [214]. Фосфор шламын мыс фосфидіне дейін өңдеу кезінде тұнбаның минералдық бөлігі өзгеріске ұшырамайды және сүзу кезінде түзілген фосфидпен бірге тұнбада толығымен қалады.

Қазіргі уақытта қолданыстағы технология бойынша мыс фосфидін, фосфор шламының минералды бөлігінен оны инертті ортада 1050-1150°C балқыту арқылы бөліп алады. Бұл кезде екі қабат түзіледі: мыс фосфидінің төменгі қабаты (фосфор мөлшері 7-13%) және шлақтың жоғарғы қабаты - минералды бөлік.

Сонымен қатар, бұл әдіс өте кедей шламдар үшін жарамсыз, өйткені мыс фосфидін шламнан бөлуді қиындатады. Фосфор шламының минералды бөлігінен мыс фосфидін бөлуді жеңілдету және процестің құнын төмендету үшін, шламның минералды бөлігінен таза мыс фосфидін бөлу үшін көбік флотациясын қолдану мүмкіндіктері көрсетілді және ұсынылды.

Қойылған мақсатқа, құрамында мыс фосфиді және минералды бөлігі бар суспензияны көбікті флотация арқылы қол жеткізіледі.

Тәжірибелер сыйымдылығы 0,5 литрлік 237-ФЛ маркалы флотациялық камерада жүргізілді. Флотациялық реагенттер ретінде калий изобутил крантогенаты (жинағыш) және Т-80 (көпірткіш) пайдаланылды. Флотация шарты тұрақты: ксантогенат шығыны 1,0-1,5 мг/кг шлам, Т-80 шығыны 0,20-0,30 мг/кг, араластыру бір минут, флотация ұзақтығы 5-10 минут. Флотация аяқталғаннан кейін, қалған минералды бөлік сүзу арқылы бөлінеді, ал фильтратты - фосфор қышқылын және мыс фосфидін алу үшін процестің басына жіберіледі.

5.1-кестеде мақсатты өнім шығымының флотациялық реагент шығынына және фосфор шламындағы фосфор мөлшеріне тәуелділігі көрсетілген.

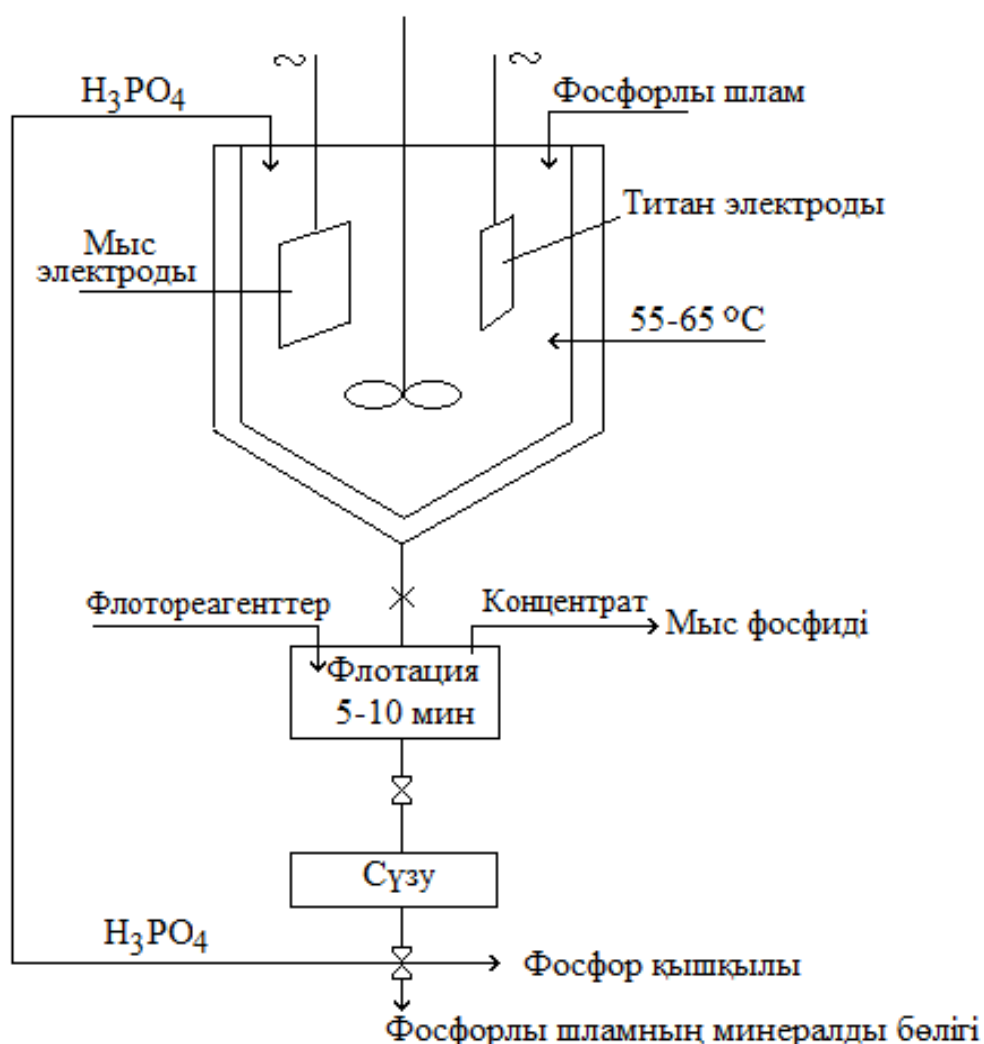
Кесте 3.5 - Мақсатты өнім шығымының флотациялық реагент шығынына және фосфор шламындағы фосфор мөлшеріне тәуелділігі

| № | Шламдағы Р мөлшері, % | Жинағыш мөлшері, (мг/кг) | Көпірткіш мөлшері, (мг/кг Т-80) | Бөліп алу дәрежесі, % |
|---|-----------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1 | 70                    | 0,5                      | 0,25                            | 82,3                  |
| 2 | 70                    | 1,0                      | 0,25                            | 98,1                  |
| 3 | 70                    | 1,25                     | 0,25                            | 97,7                  |
| 4 | 70                    | 1,5                      | 0,25                            | 97,4                  |
| 5 | 70                    | 2,0                      | 0,25                            | 79,1                  |
| 6 | 70                    | 1,25                     | 0,25                            | 90,1                  |
| 7 | 70                    | 1,25                     | 0,25                            | 98,0                  |
| 8 | 70                    | 1,25                     | 0,15                            | 98,0                  |
| 9 | 70                    | 1,25                     | 0,20                            | 97,8                  |

|    |     |      |      |      |
|----|-----|------|------|------|
| 10 | 30  | 1,25 | 0,30 | 97,8 |
| 11 | 5,0 | 1,25 | 0,35 | 97,8 |
| 12 | 2,5 | 1,25 | 0,25 | 97,1 |

5.3 -кестеден көріп тұрғандай, флотациялық реагенттердің оңтайлы концентрациясы: көпірткіш 0,20-0,30 мг/кг және жинағыш 1,0-1,5 мг/кг. Бұл жағдайларда мыс фосфидін бөліп алу дәрежесі 98,1%.

Осылайша, флотация процесі, мыс фосфидін фосфор шламының минералды бөлігінен селективті бөліп алуға мүмкіндік береді. Бұл кезде тауарлы мыс фосфиді төмен температурада алынады, яғни процесс температурасы қолданыстағы технологиямен салыстырғанда 1000 °С-тан астам төмендейді. Алынған мәліметтерге сүйене отырып, фосфор шламын мыс фосфидіне өңдеудің негізгі технологиялық схемасы ұсынылды (5.1-сурет).



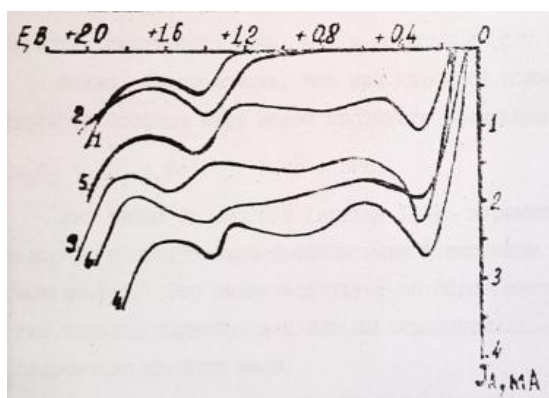
Сурет 5.1 - Фосфор шламынан мыс фосфидін алу және оны бөліп алудың принципіалды технологиялық схемасы

## 5.3 Мыс фосфидінің қышқылды ортадағы электрохимиялық қасиеттері

### 5.3.1 Мыс фосфидінің анодты және катодты қасиеттері

Зерттеулер поляризациялық қисықтар түсіру арқылы жүргізілді. Құрамында әртүрлі мөлшерде мыс фосфиді бар пасталы электрод қолданылды.

Күкірт және фосфор қышқылды орталарда мыс фосфидінің полярограммаларында анодты токтың екі елеулі жоғарылауы байқалады (5.2-сурет). Бірінші толқынның табиғаты мыс фосфидінің тотығуына негізделген, бұл фосфид мөлшерінің ұлғаюымен анодтық токтың өсетінін көрсетеді [217].

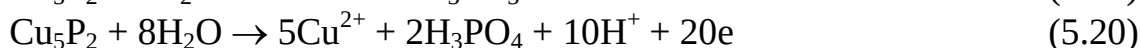
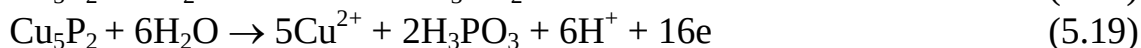
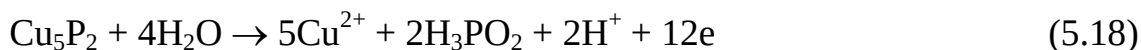


Сурет 5.2- Паста электродындағы мыс фосфидінің анодты поляризациялық қисықтары:  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  ерітінділерінде, моль/л:  
1 –  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  қатысынсыз фон, 5-1, 3-3;  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  ерітінділерінде, моль/л:  
2 –  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  қатысынсыз фон, 6-1, 4-3.

Екінші толқын электродты реакцияға қышқыл аниондарының қатысуын сипаттайды. Фосфор қышқылы ерітіндісінде мыс фосфидінің тотығуының басталу потенциалы күкірт қышқылына ерітіндісіне (+0,14 В) қарағанда теріс және +0,07 В сәйкес келеді. Мыс фосфидінің анодты реакциясының жылдамдығы, электролиттің табиғаты мен концентрациясына айтарлықтай тәуелді. Ең жоғары көрсеткіш 3 М қышқыл концентрациясы аймағында байқалады. Авторлардың [78, 217] ойынша, байқалған құбылысты келесідей түсіндіреді: анодты поляризация кезінде паста электродында мыс фосфидінің беті реакция өнімдерінен тұратын пассивтендіргіш пленкамен жабылған. Мүмкін, электролит концентрациясының жоғарылауымен пленка сапасы борпылдақтан тығыз күйге дейін өзгереді. Шамасы, 3 М-ден жоғары концентрацияда тығызырақ пленка пайда болады, ол диффузиялық шектеулерді тудырады және осылайша анодты реакция жылдамдығын төмендетеді. Фосфор қышқылы ерітіндісінде, бірдей бастапқы жағдайларда, реакция жылдамдығы күкірт қышқылына қарағанда жоғары. Бірінші максимум потенциалы концентрацияның жоғарылауымен өзгеріссіз қалады (5.8-сурет). Реакциялардың кинетикасын белсенді активтену энергиясының мәні бойынша бағалауға болады. Әртүрлі аса кернеуліктерде, оның  $\lg i - 1/T$  тәуелділігінен есептелген мәндері: күкірт қышқылында  $E = 10,24$  кДж/моль,  $E = 9,59$  кДж/моль,  $E = 8,63$  кДж/моль; фосфор қышқылында  $E = 26,02$  кДж/моль,  $E = 26,94$  кДж/моль құраған, реакциялар диффузиялық аймақта жүретіндігін атап көрсеткен.

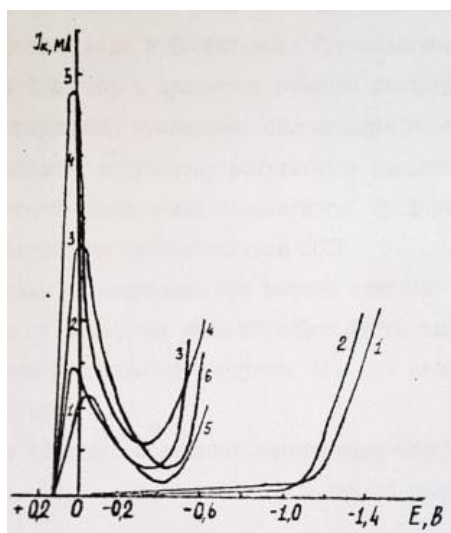
Күкірт және фосфор қышқылдары үшін реакция ретінің мәндері есептелген және сандық мәндері сәйкесінше 0,34 және 0,47 тең, бұл мыс фосфидінің анодты тотығу жылдамдығына қышқыл концентрациясының әсерін көрсетеді.

Дисперсті мыс фосфиді ұнтағының анодтық поляризациясы кезінде келесі реакциялар жүруі мүмкін:



### Мыс фосфидінің катодты қасиеті

Күкірт және фосфор қышқылдары ерітінділеріндегі көміртекті паста электродында мыс фосфидінің катодты поляризация қисықтары түсіріліп зерттелген (5.3-сурет).



Сурет 5.3- Мыс фосфидінің пасталы электродындағы катодты поляризациялық қисықтары:  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ерітінділерінде, моль/л:  
1- Cu<sub>5</sub>P<sub>2</sub> қатысынсыз фон, 3-1, 4-5;  
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ерітінділерінде, моль/л:  
2 - Cu<sub>5</sub>P<sub>2</sub> қатысынсыз фон, 5-1, 6-3.

Суреттен көрініп тұрғандай, алынған полярограммалар қышқылдың табиғатына қарамастан ұқсас сипатқа ие. Көрсетілген қышқылдардағы мыс фосфидінің тотықсыздануының басталу потенциалы +0,11 В.

Зерттелген диапазондарда күкірт және фосфор қышқылдарының концентрациясының жоғарылауымен мыс фосфидінің катодты реакциясының жылдамдығы сызықты түрде артады.

## 5.4 Никель және кобальт фосфидін электрохимиялық әдіспен синтездеу

### 5.4.1 Никель фосфидін фосфорлы шламнан алу

Қазіргі уақытта өндірілетін никель-фосфор [218-220], темір-фосфор [221,222], кобальт-фосфор [223,224] металл-фосфор қорытпалары металл

қорытпалары мен таза металдардан жасалған жабындарға қарағанда бірқатар құнды артықшылықтарға ие.

Ауыспалы металл фосфидтері, негізінен, инертті атмосферада өте жоғары температурада элементті ақ фосфорға металл ұнтақтарының тікелей әсерлестіру арқылы алынатындығы белгілі. Дегенмен, фосфидтерді алудың барлық термиялық әдістері, олардың уыттылығы мен өрт және жарылыс қауіптілігіне байланысты кең өнеркәсіптік қолданыс таба алмады. Никель фосфидтерін алудың әртүрлі әдістерінің ішінде электрохимиялық әдістер үлкен қызығушылық тудырады.

Вахидов [220] және оның әріптестері құрамында  $\text{NiSO}_4$  - 99,2 г/л;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  19,84 г/л;  $\text{NaCl}$  - 19,72 г/л;  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  - 21,12 г/л және  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - 30,38 г/л бар электролиттен никель-фосфор қорытпаларының электрохимиялық тұндыру мүмкіндігін зерттеді. Алайда, термиялық әдістермен салыстырғанда технологиялық іске асырудың қарапайымдылығына қарамастан, бұл әдістің бірқатар кемшіліктері бар: біріншіден, бұл әдіспен ұнтақ тауарлық өнімдерді алу мүмкін емес, себебі катодта тек аздаған қалыңдықтағы фосфид жабындар түзіледі; екіншіден, фосфор доноры ретінде қымбат тұратын натрий гипофосфиті реагент ретінде қолданылады.

Никель-фосфид ұнтағын өндіру және процестің өзіндік құнын төмендету үшін натрий гипофосфитінің орнына фосфордың доноры ретінде фосфор өнеркәсібінің қалдық өнімі - фосфор шламы алғаш рет қолданылды [225].

Электролиз айналу жылдамдығы реттелетін қалақшалы араластырғышпен жабдықталған термостатталған 300 мл электролизерде жүргізілді. Жұмыста [220] сияқты  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  және  $\text{NaCl}$  бар «стандартты» электролит қолданылды. Дегенмен, фосфор доноры ретінде Жамбыл фосфор зауытының фосфор шламы пайдаланылды.

Электродтар ретінде никель пластинасы (анод) және IX18H10T маркалы тот баспайтын болат (катод) қолданылды, электрод кеңістіктері бөлінбеген. Электролиз ұзақтығы, Фарадей заңы бойынша фосфор шламындағы фосфордың мөлшері бойынша есептелді. Тәжірибеден кейін электролиз кезінде пайда болған дисперсті никель фосфиді сүзіліп, электролиттен жуылып, кептіргіш пеште кептірілді. Кептіруден кейін алынған өнім, фосфор шламының минералды бөлігінен магниттік анализатордың көмегімен, магнит өрісінің кернеулігі 1500 эрстедте магниттік сепарация көмегімен бөлінді. Синтезделген өнім химиялық және рентгенофазалық әдістерімен талданды. Химиялық және рентгенофазалық талдау нәтижелері алынған өнім  $\text{Ni}_2\text{P}$  формуласына сәйкес келетінін көрсетеді.

Тот баспайтын болаттан жасалған катодтағы ток тығыздығын 0-ден 1200  $\text{A}/\text{m}^2$ -ге дейін артқан сайын, никель фосфидінің түзілуінің ток бойынша шығымы артып, максимум мәні 95,12% жетеді. Ток тығыздығының одан әрі жоғарылауы ток бойынша шығымның төмендеуіне әкеледі. Бұл, шамасы, қосымша сутегінің бөліну реакциясы үлесінің ұлғаюымен түсіндіріледі. Ток тығыздығының никель электродының анодты еруіне әсері де зерттелді.

Катодтағы ток тығыздығы  $1200 \text{ А/м}^2$  тұрақты болып тұрды. Алынған тәжірибелік мәліметтерге сәйкес, никель электродындағы  $800 \text{ А/м}^2$  ток тығыздығына дейін никель фосфидінің шығымы біртіндеп артады.

Ток тығыздығын  $800 \text{ А/м}^2$ -ден жоғары арттыру ток бойынша шығымның төмендеуіне әкеледі. Ток бойынша шығымның төмендеуі, ең алдымен, никель электродының біртіндеп пассивациясына байланысты. Электролит температурасының жоғарылауы ток бойынша шығымның болжамды өсуіне әкеледі, өйткені элементті фосфордың дисперстілігі жоғарылайды және оның атомарлы никельмен әрекеттесу жылдамдығы артады. Никель фосфидінің түзілуін келесідей түсіндіруге болады: жоғарыда айтылғандай, никель фосфиді құрамында никель иондары бар ерітінділерден алынады. Алайда, [105, 121] жұмыстардағы жағдайлардағыдай құрамында никель бар ерітіндіге фосфор шламын қосқанда немесе фосфор шламының суспензиясын никель анодын қолданып анодты өңдеу кезінде, никель фосфиді түзілмейді. Біздің зерттеулеріміз көрсеткендей, құрамында никель иондары бар сулы ерітінділерде фосфор шламының суспензиясын катодты өңдеу кезінде никель иондары катодта атомдық күйге дейін тотықсызданады. Фосфор шламының құрамындағы элементті фосфор катодпен соқтығысу кезінде фосфид ионына дейін тотықсызданады және өз кезегінде катод кеңістігінде жаңадан түзілген никель атомымен әрекеттесіп, никель фосфидін түзеді. Осы жағдайда электролиттегі никель-ионының концентрациясын тұрақты ұстау үшін ерімтал никель аноды қолданылды. Белгілі әдістемені қолдана отырып, мүмкін болатын активтендіру энергиясының мәні  $6,58 \text{ кДж/моль}$  құрады, бұл жүретін процестің диффузиялық режимде екенін көрсетеді.

#### **5.4.2 Кобальт фосфидін фосфор шламынан айнымалы токпен поляризациялау арқылы алу**

Айнымалы ток көмегімен фосфор шламынан кобальт фосфиді алудың электрохимиялық әдісін жасалды. Никель алған кездегі сияқты тұрақты токпен поляризациялау арқылы кобальт фосфидін синтездеу мүмкін болмады, себебі тұрақты ток бергенде кобальт электродтарының бетіне пассивтеуші оксидті қабықша ( $\text{CoO}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) түзіліп, процесс іске аспайды.

Кобальт фосфидінің электрохимиялық алу бойынша тәжірибелер, өндірістік жиіліктегі ( $50 \text{ Гц}$ ) айнымалы токты пайдаланып, фосфор шламының қатысуымен кобальт хлориді ерітіндісінде термостатталған  $300 \text{ мл}$  шыны электролизерде жүргізілді. Беттік ауданы бірдей кобальт пластинкалары электродтар қызметін атқарды. Электродаралық кеңістіктер бөлінбеді, электролиз кезінде электролит механикалық араластырғышпен қатты араластырылды. Шлам үлгісі барлық тәжірибелерде тұрақты болды және құрамында  $0,8 \text{ г}$  элементті фосфор болды. Белгіленген уақыттан кейін электролиз кезінде түзілген кобальт фосфиді сүзіліп, электролиттен жуылды және кептіргіш пеште кептірілді. Кептіруден кейін синтезделген кобальт

фосфиді 1000 э магнит өрісінің күші кезінде магниттік сепарация арқылы, фосфор шламының минералды бөлігінен бөлінді. Рентгенофазалық және химиялық талдаудың көмегімен бұл зат  $\text{Co}_2\text{P}$  қосылысы екендігі анықталды [226].

Кобальт фосфидінің синтезінің тиімді шарттарын анықтау үшін - ток тығыздығының, электролит концентрациясының және ерітінді температурасының кобальт фосфидінің түзілуінің ток бойынша шығымына әсері зерттелді.

Ток бойынша шығымның ток тығыздығына тәуелділік қисығы экстремалды сипатқа ие және 1500-2000  $\text{A}/\text{m}^2$  диапазонында анық көрінетін максимуммен өтеді. Тәуелділіктің мұндай сипаты, потенциалдың 400  $\text{A}/\text{m}^2$ -ден төмен градиенттерде  $\text{CoO}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$  оксидті қабатының іс жүзінде бұзылмауына негізделген. Ток тығыздығының жоғары мәндерде (5000  $\text{A}/\text{m}^2$  жоғары) ток бойынша шығымның төмендеуін параллельді, бәсекелес хлор бөліну реакциясының жылдамдығының жоғарылауымен түсіндіруге болады. [42] жұмыстың мәліметтеріне сәйкес, электродтарда бөлінетін хлор шламдағы фосфорды біртіндеп тотықтырып, келесі реакциялар арқылы мақсатты өнімнің шығымын төмендете алады:



Кобальт хлориді электролит концентрациясын 150 г/л дейін арттыру ток бойынша шығымның артуына әкеледі. Әрі қарай ұлғайған кезде ток бойынша шығым төмендейді. Ток бойынша шығымның төмендеуі электролит концентрациясының жоғарылауымен ерітінді тұтқырлығының жоғарылайды да, диффузиялық шектеулерге байланысты ерітіндінің электр өткізгіштігінің төмендеуімен түсіндіріледі. Кобальт фосфидінің түзілуінің ток бойынша шығымының температураға тәуелділігі сызықты түрде артады, бұл өте заңды, өйткені температураның жоғарылауы диффузиялық шектеулерді жояды және фосфид-иондары мен атомарлы кобальт арасындағы өзара әрекеттесу жылдамдығын арттырады.

Кобальт фосфидінің түзілу механизмі никель фосфидінің механизміне ұқсас. Әрбір кобальт электродында айнымалы токтың катодты жартылай периоды кезінде кобальт иондары атомдық күйге дейін тотызсызданады деп болжауға болады. Фосфор шламының құрамындағы элементті фосфор катодпен әсер еткенде фосфид-ионына дейін тотықсызданады, ал тотықсызданған атомдық кобальт бірден фосфид ионымен әрекеттесіп, кобальт фосфидін түзеді.

Мүмкін болатын активтендіру энергиясы 10,77 кДж/моль және реакция реті 0,57 деп есептелді. Бұл нәтижелер кобальт фосфидінің түзілу процесі диффузиямен басқарылатынын көрсетеді. Зертханалық сынақтар фосфор өнеркәсібінің қалдығы - фосфор шламынан кобальт фосфидін алудың электрохимиялық әдісінің мүмкіндігін көрсетті.

Осылайша, фосфор өнеркәсібінің қалдықтарынан металл фосфидтерін алу үшін жасалған әдістер экономикалық тұрғыдан ғана емес, сонымен бірге экологиялық таза, қалдықсыз технологияны құруға мүмкіндік береді.

Фосфор шламын металл фосфидтеріне өңдеудің барлық әзірленген әдістерінің жаңалығы КСРО Авторлық куәліктерімен қорғалған [227].

#### **5.4.3 Никель және кобальт фосфидінің қышқылдық ортадағы қасиетін поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттеу**

Тәжірибелер термостатталған шыны ұяшықта жүргізілді. Фонды электролиттер ретінде никель фосфиді үшін концентрациялары 3-7 М және кобальт фосфиді үшін 0,26-5 М күкірт және фосфор қышқылының ерітінділері қолданылды. Күкірт қышқылы ерітінділеріндегі никель мен кобальт фосфидтерінің анодтық поляризациясы кезінде полярограммаларда анодтық токтың үш елеулі максимумы байқалады. Бірінші толқынның табиғаты фосфидтің фосфит-ионына дейін тотығуымен байланысты деп болжауға болады. Полярограммаларда анодты потенциал+0,8 В-тан бастап, екінші айтарлықтай толқын байқалады, оны фосфит-иондарының фосфат-иондарына дейін тотығуына жатқызуға болады.

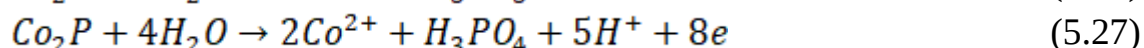
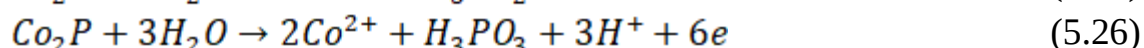
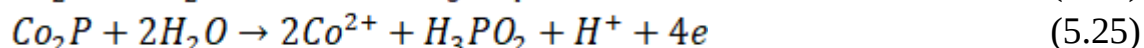
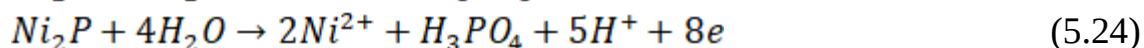
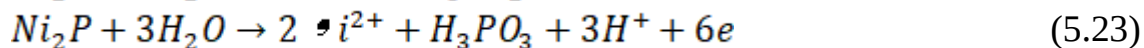
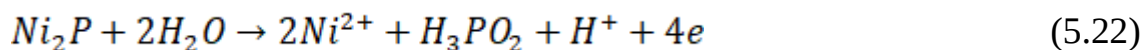
Үшінші толқын фон қисығында көрінеді және ол оттегі газының бөлінуіне қатысты. Поляризациялық қисықтардан көрініп тұрғандай, никель мен кобальт фосфидтерінің анодты еру жылдамдығына қышқыл концентрациясы айтарлықтай әсер етеді. Ең жоғары көрсеткіш никель фосфиді үшін 5,10 М және кобальт фосфиді үшін 1,02 М күкірт қышқылының концентрацияларында байқалады. Біздің ойымызша, никель мен кобальт фосфидтерінің тотығу жылдамдығының белгілі бір концентрацияға дейін жоғарылауын және одан әрі жоғарылаған сайын төмендеуін былай түсіндіруге болады: пасталы электродтағы никель мен кобальт фосфидтерінің беті анодты поляризация кезінде реакция өнімдерінен тұратын пассивтендіргіш қабықпен қапталады. Электролит концентрациясының жоғарылауымен пленка беті борпылдақ күйден тығыздалғанға дейін өзгереді. Шамасы, никель фосфиді үшін 5,10 М және кобальт фосфиді үшін 1,02 М дейінгі қышқыл концентрациясында пассивациялық пленка кеуектірек болады және қышқылдың жоғары концентрацияларында түзілетін тығыз қабықшаға қарағанда фосфат-иондарының диффузиясына азырақ кедергі келтіреді.

Жүріп жатқан реакциялардың кинетикасын эффективті активтендіру энергиясының шамасы бойынша бағалауға болады. Горбачев әдісімен әр түрлі асакернеуліктер кезінде есептелген  $1g_i - 1/T$  тәуелділік мәндері никель фосфиді үшін  $E_1 = 32,24$  кДж/моль,  $E_2 = 32,66$  кДж/моль,  $E_3 = 33,69$  кДж/моль, ал кобальт фосфиді үшін  $E_1 = 24,85$  кДж/моль,  $E_2 = 21,74$  кДж/моль,  $E_3 = 28,64$  кДж/моль мәндері реакцияның кинетикалық режимде жүретінін көрсетеді.

Эксперименттік мәліметтер бойынша есептелген күкірт қышқылы бойынша реакция ретінің мәні никель фосфиді үшін 0,09 және кобальт фосфиді үшін 0,5 құрайды, бұл күкірт қышқылы концентрациясының никель мен кобальт фосфидтерінің тотығу жылдамдығына әсер ететіндігін көрсетеді.

Никель және кобальт фосфидтерінің фосфор қышқылы ерітінділерінде анодтық поляризациялық қисықтары түсірілген. Суреттен көрініп тұрғандай, қисықтардың сипаты күкірт қышқылы ерітінділерінде түсірілген қисықтармен бірдей. Фосфор қышқылының концентрациясына байланысты анодтық ток мәні максимум арқылы өтеді. Никель фосфиді үшін 5,10 М және кобальт фосфиді үшін 1,02 М қышқыл концентрациясы кезінде ең жоғары ток байқалады, одан кейін анодты ток азаяды. Жоғарыда келтірілген реакциялардың үшін тиімді активтену энергиялары Аррениус тәуелділігі бойынша есептелді. Олардың асакернеулікке тәуелді мәндері никель фосфиді үшін  $E_1 = 47,56$  кДж/моль,  $E_2 = 44,46$  кДж/моль,  $E_3 = 40,09$  кДж/моль және кобальт фосфиді үшін  $E_1 = 25,32$  кДж/моль,  $E_2 = 25,69$  кДж/моль,  $E_3 = 21,28$  кДж/моль, бұл поляризацияның диффузиялық-кинетикалық режимін көрсетеді. Фосфор қышқылы бойынша тәжірибелік мәліметтерден анықталған реакция реті никель фосфиді үшін 0,05 және кобальт фосфиді үшін 0,21, бұл мәндер де никель және кобальт фосфидтерінің тотығуына фосфор қышқылы концентрациясының әсерін көрсетеді.

Күкірт және фосфор қышқылдарының ерітінділерінде никель мен кобальт фосфидтерінің анодты еруі кезінде жүретін процестерді келесі теңдеулер арқылы сипаттауға болады:



Сонымен, тәжірибелік мәліметтер негізінде дисперсті никель және кобальт фосфидтері белгілі бір анодты потенциалдарда қышқылды ерітінділерде айтарлықтай электрохимиялық белсенділік көрсететіні көрсетілді. Сондай-ақ никель мен кобальт фосфидтері қышқыл ерітінділерде катодты поляризациялаған кезде электрохимиялық белсенді емес екені анықталды.

## **6 ҰНТАҚТЫ НЕМЕСЕ ТҮЙІРШІКТІ ЭЛЕКТРОДТАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ МЕН ОЛАРДЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯДАҒЫ ҚОЛДАНЫСЫ**

**Ұнтақты электродтардың поляризациясы, олардың электрохимиялық қасиеттері; псевдосұйытылған электродтар**

Металдарды электролиттік жолмен алудағы жаңа бағыттардың бірі - ұнтақты электродтарды қолдану, ал бұл - электролиз процесін толық дерлік интенсивтендіруге мүмкіндік тудырады. Ұнтақты псевдосұйытылған электродтарды қолдану арқылы металдардың катодта тотықсыздануы [228-230] әдебиеттерде қарастырылған. Бұл бағыт ХХ ғасырдың 60-шы жылдары аяғында қалыптаса бастады.

Псевдосұйытылған электродтарда жүретін процестерді жан-жақты зерттеу АҚШ, Ұлыбритания, ФРГ, Жапония, Франция, Югославия, Нидерланд, Бразилия, Италия, Индия, Канада елдерінде жүргізілуде. Кейбір ТМД елдеріндегі түсті металлургия және химия өндіріс орындарында, жоғарыда көрсетілгендей, эффективті жаңа әдістерді қолдану мақсатында іздену жұмыстары жүргізілуде [228-230].

Электролиздің жаңа әдісіне қызығушылықтың артуы және осы жайлы басылымдардың көбеюі, оны әрі қарай дамытуға бағытталған патенттер санының өсуі, бұл тәсілдің металлургия, химия салаларында өндіріске енгізілуіне кең мүмкіндіктер туғызып отыр.

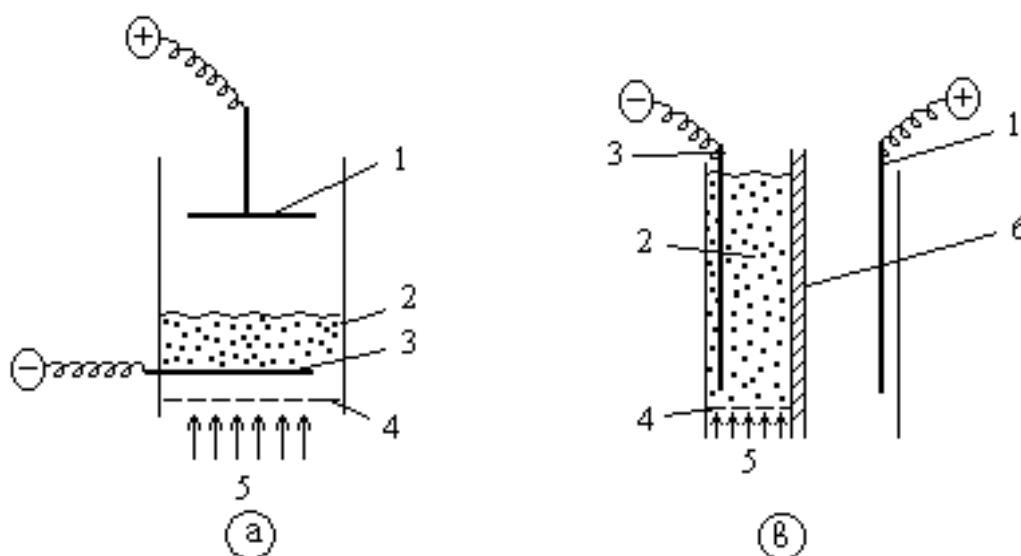
Электрохимиялық процестер баяу жылдамдықпен жүзеге асады және олардың жүйелі түрде дамымай отырғаны да осыдан. Электролизді жылдамдату үшін потенциалды жоғарылатса, іс жүзінде шектік ток пайда болады және көптеген қосымша реакциялар жүреді. Сондықтан, қазіргі күні классикалық жазық электродтардың орнына үш өлшемді электродтық жүйелер немесе жылжымалы ток өткізгіштен тұратын электродтар қолданылады, ал бұл дисперсті ток өткізгіштермен контактыда болады. Көлемдік электродтардың жазық электродтардан көп артықшылықтары бар. Оларда "электрод-электролит" фазааралық бөліну ауданы өте үлкен, осының нәтижесінде электродтардағы ток тығыздығын азайта отырып, ток күшін арттыруға болады, бұл кезде ток бойынша шығым жоғарылайды (ток тығыздығы  $1000 \text{ A/m}^2$  болғанда 100 %-ке дейін), аппараттың өнімділігі артады, электр энергиясының шығыны азаяды.

Дисперсті материалдарды электрохимиялық әдіспен өндегенде көлемдік әдістердің екі түрі қолданылады: псевдосұйытылған (ПСЭ) және суспензиялы (СЭ). І-ші түрі- түйіршікті электродты процестерді жуықтап моделдейді, ІІ-ші түрі- интенсивті араластырғыш пульпаларда қолданылады. Көлемдік электродтардың жұмыс істеу заңдылығы әдебиеттерде негізінен мына жағдайларға қарастырылған: дисперсті заттың бөлшектері тек қана бір функцияны- электродтық материал функциясын орындайды. Катодтық

процестерде ол- металдар ұнтағы, ал анодта- графит, күл, көмір; олар поляризация процесінде ерімеуі қажет.

Псевдосұйытылған электрод дегеніміз, электролизер көлемінде орналастырылған, ток өткізгішпен контактыда болатын, дисперсті электрөткізгіш материалдың жылжымалы қабаты. Псевдосұйытылған электродты қолдану арқылы ерітіндіден металдарды жоғары ток бойынша шығыммен және металл иондарын ерітіндіден  $10^{-5}$  г/л қалғанға дейін бөліп алуға болады.

6.1 - суретте псевдосұйытылған электролизерлердің екі конструктивті варианттары көрсетілген. Электрохимиялық ұяшықтағы орналасқан ток бергіш пластинка ұяшыққа ұнтақты немесе түйіршікті электрод материалы салынады.



а- токтың күштік сызықтары электролит ағынына параллель;

в-токтың күштік сызықтары электролит ағынына перпендикуляр;

Сурет 6.1 - Псевдосұйытылған электрод схемасы: 1 - анод; 2 - псевдосұйытылған катод; 3 - ток бергіш; 4 – тарату пластинасы; 5 – электролиттің берілуі; 6 - диафрагма

Төменгі жағынан электролит ағынын бергенде, қабаттың псевдосұйытылуы басталады. Түйіршіктер ток бергішке соқтығысып, оның потенциалын қабылдап, өсіп-кеміп отырады және осы цикл үнемі қайталанып отырады. Псевдосұйытылған электродқа токтың берілуі, арнайы ток бергіштер арқылы қамтамасыз етіледі. Қарастырылған псевдосұйытылған электрод схемасын анод және катод процестеріне қолдануға болады.

Псевдосұйытылған электродтың компакты электродтан негізгі айырмашылығы: электрод-электролит үлкен фазааралық шекараның болуы, масса және жылу тасымалдаудың жоғары жылдамдығы, электролизерге

реагенттерді үздіксіз енгізу және реакция өнімдерін үзбей шығару мүмкіндігінің болуы.

Суспензиялы электродтарды практикада қолдану бағытында жасалған жұмыстардың саны санаулы ғана. Бүләдіс, препаративті мақсаттар үшін (марганец диоксидін алу және қиын еритін қосылыстарды еритін түрге ауыстыру үшін) ғана қолданылып жүр.

Сонымен, жоғарыда келтірілген әдебиеттерде суспензиялық электродтар туралы мәліметтердің барлығы дерлік қиын еритін заттар суспензиясының тотықсыздануына бағытталған, ал осы электродтарды газ түріндегі қосылыстарды тотықтыруға арналған мағлұматтар жоқтың қасы.

### **Қиын еритін қосылыс ұнтақтарының электрохимиялық қасиеттері**

Гидрометаллургияның жаңа бағыттарының бірі - қиын еритін қосылыстардың пульпаларын электрохимиялық әдіспен өңдеу болып табылады. Ол гидрометаллургиялық процестерді толықтай дерлік интенсивтендіруге - реагент шығынын азайтуға, қоршаған ортаны қорғау мәселелерін шешуге, сондай-ақ, кейбір жағдайларда, кедей кендерді байытуға және өндіріс қалдықтарын қолдануға мүмкіндік береді.

Бұл бағытта 60-70-ші жылдары жарық көрген жұмыстардың көпшілігі, құрамында халькогені бар материалдарды электрохимиялық жолмен ерітуге бағытталған болатын.

Кейінірек басқа да әртүрлі ұнтақты материалдарды өңдеу жолдары да зерттеле бастады. Зерттеу объектілері, көбінесе, түсті және сирек металдар өнеркәсіптерінің қалдықтары және өндірістік өнімдер - әртүрлі шандар, шламдар, кектер, кондициялы емес концентраттар болып келді.

Қиын еритін қосылыстардың ұнтақтарының электрохимиялық поляризациясын жүйелі түрде зерттеу Маршеза, Бернфельд және басқа да авторлардың жұмыстарында жүргізілген. Онда галогендер, сульфидтер, оксидтердің металдармен электрохимиялық қатынасы, атап айтсақ, электрод бетіндегі тұрақты стационарлы потенциалдың пайда болуы, оның қышқыл ерітінділерде катиондарға және сілтілі ерітінділерде аниондарға салыстырмалы түрде қайтымдылығы сипатталған. Бұл қосылыстар токтың әсерінен, құрамды компоненттерге ыдырай отырып тотығады немесе тотықсызданады.

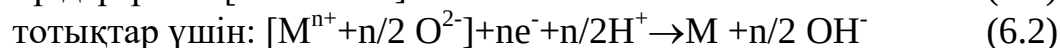
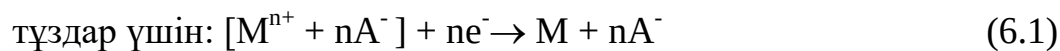
Кейінгі кездері, қиын еритін қосылыстарды электрохимиялық поляризациялауда, жалпақ электродтардың орнына реакцияласу беті дамытылған, электрод пассивациясын болдырмайтын, процестің жоғары жылдамдықпен жүруін қамтамасыз ететін - ұнтақты, суспензиялы электродтар қолданылып жүр.

Қиын еритін қосылыстардың электрохимиялық ыдырау сатылары үшін бірқатар жалпы заңдылықтар анықталған. Вольтамперлік қисықта, қосылыстың электрохимиялық активті потенциалдары аумағында токтың жоғарылауы байқалады; ол заттың майдалану дәрежесіне, мөлшеріне, электрод материалына, электролит табиғатына, концентрациясына және температурасына, поляризация жылдамдығына тәуелді. Еру процесінің

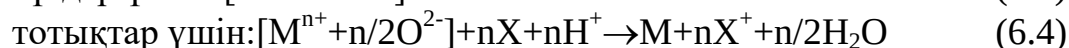
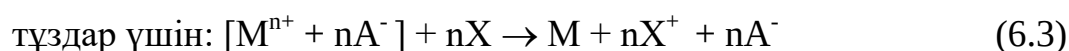
басталу потенциалы электролит табиғатымен, қосылыстың кристалдық торының энергиясымен және Гиббс энергиясы мәнімен анықталады.

Қиын еритін қосылыстардың электрохимиялық ыдырауы, мысалы, тотықсыздануы, үш түрлі механизм бойынша өтуі мүмкін:

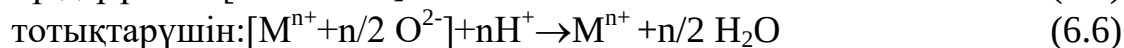
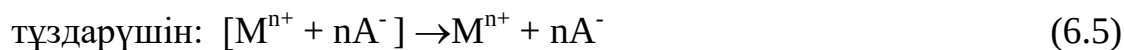
1. Электрондық механизм бойынша, қатты бөшектердің тікелей разрядталуы:



2. Электрон алмасу процесі барысында электродта түзілетін аралық заттың (X) қатысуы:



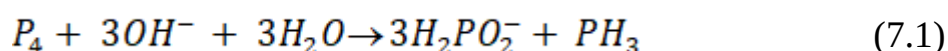
3. Алдын ала диссоциациялану - еру сатысыарқылы:



## 7 ФОСФОР ӨНДІРІСІНДЕ ФОСФИН ГАЗЫНЫҢ ТҮЗІЛУІ ЖӘНЕ ОНЫ ЗАЛАЛСЫЗДАНДЫРУДЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ

### 7.1 Фосфиннің электрохимиялық қасиеттері, алынуы мен қолданылуы

Фосфор гидридтері - фосфин  $\text{PH}_3$ , дифосфин  $\text{P}_2\text{H}_4$  және бірқатар қатты гидридтері  $\text{P}_4\text{H}_2$  белгілі, олардың ішінде соңғысы толық зерттелмеген. Фосфинді, элементтерді тікелей әрекеттестіру арқылы алуға болмайды. Ол ақ фосфорды сілті ерітіндісінде қыздырғанда, гипофосфит-ионымен  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  бірге түзіледі:



Бұл кезде түзілген газ құрамында аздаған мөлшерде  $\text{P}_2\text{H}_4$  болады да, ол өздігінен ауада ақ түгін түрінде фосфор тотықтарын түзіп жанады. Фосфин - түссіз газ, өзіне тән "сарымсақ" немесе "шіріген балық" иісі бар, суда нашар, күкіртті көміртеkte, бензолда, циклогексанолда, эфирде және басқа еріткіштерде жақсы ериді [231]. Фосфиннің кейбір физикалық қасиеттері 7.1 - кестеде келтірілген.

Кесте 7.1 - Фосфиннің физикалық қасиеттері.

| $t_{\text{қайн.}}$ ,<br>°C | $Q_{\text{бул.}}$ ,<br>ккал/моль | $\rho$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $t_{\text{балку.}}$ ,<br>°C | $Q_{\text{балку.}}$ ,<br>ккал/моль | $t_{\text{крит.}}$ ,<br>°C | $P_{\text{крит.}}$ ,<br>атм. | $Q_{\text{түзілу.}}$ ,<br>ккал/моль |
|----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| -87.8                      | 3.49                             | 1.529                         | -133.8                      | 0.27                               | +51                        | 64                           | +2.29                               |

Фосфиннің қасиеттері ИҚ, микротолқынды және ЯМР (ядролы магнитті резонанс) спектроскопиясы, комбинациялы шашырау спектроскопиясы, масс-спектроскопия әдістерімен жан-жақты зерттелген [5,232].

Фосфин, ауа жібермей қыздырғанда диссоциацияланады:



В.Н. Ипатьев және А.В. Фрост [232] фосфиннің термиялық диссоциациялануын терең зерттеген.

Фосфинауада фосфор ангидридін түзе отырып жанады:



Бірқатар ыдырау кезінде және су булары қатысында, фосфин фосфор қышқылдарын түзе отырып, жалынсыз баяу тотығады:



Баяу тотығудың алғашқы стадиясында фосфино ксидтері  $\text{PH}_3\text{O}$  түзіледі деген пікірлер де айтылған.

Фосфиннің күміс нитратымен, иодпен, калий перманганатымен және т.б. реакцияларын сандық анализде қолданады.

Фосфиннің органикалық қосылыстармен әрекеттесу реакциясы жіті зерттелген.

**Фосфиннің электросинтезі.** Фосфорлы сутек, фосфин,  $\text{PH}_3$  - практикалық маңызы бар фосфордың белгілі гидридтерінің бірі. Соңғы уақытқа дейін фосфиннің қолданысы шектеулі болды[1]: мысалы, ол өсімдік зиянкестері мен кеміргіштермен күресу үшін, металл бетінде механикалық және химиялық әсерге қарсы төзімді фосфидтер қабатын алу үшін және т.б. қолданылды. Қазіргі уақытта [12] фосфин жартылай өткізгіш техникада қолданылатын сирек металдардың фосфидтерін алу үшін пайдаланыла бастады. Фосфиннің термиялық ыдырауынан алынған фосфор жоғары тазалықпен ерекшеленеді және жартылай өткізгіш ретінде қолданылуы мүмкін.

Өртүрлі фосфорорганикалық қосылыстарды синтездеу үшін фосфинді қолдануға байланысты, атап айтқанда отқа төзімді полимерлер, экстрагенттер мен пестицидтер өндірісінің жартылай өнімі - тетраakis(оксиметил)фосфонийхлоридін алу үшін кең перспективалар ашылады. Фосфордан фосфин алудың химиялық тәсілдері бірқатар кемшіліктерге ие: фосфорды су буымен жоғары температурада қыздыру кезінде салыстырмалы түрде төмен (62%) шығу немесе мырыш және алюминий фосфидтері арқылы алу кезіндегі схеманың күрделілігі.

Электр тогының көмегімен фосфорлы сутектің пайда болуы туралы Гровэ [233] алғаш рет 1863 ж. айтты. Ылғалды фосфор арқылы электр тогын өткізген кезде фосфиннің бөлінуін байқады.

Фосфинді арсин сияқты тұздар мен фосфор тотықтарын катодты тотықсыздану кезінде алуға болатыны хабарланды. Процестің жүргізілу нақтылығы алынған патентте көрсетілмеген [12].

Фосфин алу әдістерін, оның ішінде электролизді әзірлеуге соңғы 25-30 жылда көп көңіл бөлінді. ГФР, Англия, Франция және әсіресе АҚШ-та фосфинді сары электролизмен және фосфордың басқа да нысандарымен алу тәсілдеріне көптеген патенттер алынды [12].

Катод материалдары ретінде сутегінің жоғары шамадан тыс кернеуі бар металдарды, мысалы қорғасын, мырыш, сынап және т.б. пайдалану ұсынылады. Катодит ретінде - тұзды, фосфор, күкірт, сірке қышқылдары мен олардың тұздарының сулы және сулы органикалық ерітінділері алынады.

Фосфордың және оны тотықсыздандыру өнімдерінің тотығуын болдырмау үшін катодты кеңістік анодты диафрагмадан немесе мембранадан бөлінеді. Фосфордың су ерітінділерінде ерігіштігінің төмендігіне

байланысты оны эмульгирлеу үшін, оның ішінде «фитиль әсерін» пайдалану арқылы механикалық араластыру қолданылады. Анодты материалдар ретінде платина, қорғасын, қорғасын диоксиді, графит, тот баспайтын болат пайдаланылады. Ортофосфор қышқылының төрт молярлы ерітіндісін сынап пен мырыштан катодтарда католит ретінде пайдалану кезінде фосфиннің ең көп шығуы байқалды (85-95%). Процесті жүзеге асырудың әртүрлі нұсқалары сипатталған. Атап айтқанда, ГФР [234] және Англия [235] патенттерінде фосфиннің шығымы уақыт өте келе төмендеп, оны арттыру үшін католитке кейбір металдарды (қорғасын, барий, кальций, мырыш және т.б.) қосу ұсынылады. Температура фосфордың еру нүктесінен (44°C) жоғары және ерітіндінің қайнау температурасынан (110°C) төмен, ал ток тығыздығы 0,015-0,04 А/см<sup>2</sup> шегінде ұсталады. Патенттердің авторлары оңтайлы шарттарды сипаттамайды. Иллюстрация үшін 7.2-кестеде процесті жүргізу шарттары келтірілген.

7.2-кестеден католит ретінде көбінесе салыстырмалы концентрацияланған қышқыл, көбінесе фосфор қышқылы ерітінділерін пайдаланатыны көрінеді. Электролиз барлық жағдайларда жоғары температурада (70-90°C) токтың салыстырмалы төмен тығыздығында (0,005-0,03 А/см<sup>2</sup>) жүргізіледі. Жекелеген патенттердің деректері бойынша [236] үздіксіз процесті жүзеге асыру кезінде бірқатар қиындықтарға тап болды. Олардың ішіндегі едәуір елеулісі катодтың қалпына келтіру белсенділігінің тез жоғалуы, электролизердегі кернеудің артуына әкелетін катодқа фосфордың шамадан тыс жабысуы, электролиттің ластануы және диафрагма көздерінің қағылуы.

Осы қиындықтарды жою жолдары ұсынылып отыр. Катодтың белсенділігін тұрақтандыру үшін католитке висмут, кадмий, сынап тұздарын қосу ұсынылады, бұл фосфин шығымын 92% -ға дейін арттыруға мүмкіндік береді.

Келтірілген патенттерде катодта ұзақ жұмыс істеген кезде кеуекті жауын-шашын шөгінділері пайда болатыны, олар электр кедергісін арттырып, ішінара төгіліп, электролит пен фосфорды ластайтыны атап өтіледі. Катод анодтан жоғары орналасқан электролизер конструкциясы сипатталған [236].

Бұл жағдайда, авторлардың пікірінше патент, тұнба катодтың жоғарғы жағында түзіледі және токтың өтуіне кедергі келтірмейді.

Сондай-ақ католит пен фосфордың бір бөлігін ластанудан тазарту және рециклге қайтару мақсатында олардың көмегімен үздіксіз жоюға болатын арнайы құрылғы сипатталған. Сонымен қатар қабырғалары мен жыралары және жер бетіндегі шығыңқы жерлері бар катодтың ерекше нысанын ұсынады. Катодтың фосформен жақсы жанасуына қол жеткізу үшін ол не электролиз түбіндегі балқытылған фосфор қабатына жанасуы тиіс, не фосфор катодтың үстіңгі бетіндегі қалыңдығы 0,7 мм аспайтындай мөлшерде дозалануы тиіс.

Кесте 7.2 – Фосфинді электросинтездеу шарттары [12]

| Катод материалы | Анод материалы            | Диафрагма материалы   | Электролит                                       | Ток күші, А | Ток тығыздығы, А/см <sup>2</sup> | Кернеу, В | Фосфиннің шығымы, % | Ұзақтық | Ескерту                                              |
|-----------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------|-------------|----------------------------------|-----------|---------------------|---------|------------------------------------------------------|
| 1               | 2                         | 3                     | 4                                                | 5           | 6                                | 7         | 8                   | 9       | 10                                                   |
| Вуд қорытпасы   | Графит                    | Кеуекті әйнек         | NaCl қаныққан ерітіндісі                         | 1           | 0,022                            | 18        | 50                  | -       | t = 80° С                                            |
| Вуд қорытпасы   | Графит                    | Кеуекті әйнек         | 40%-ті Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> ерітіндісі | 1           | -                                | 7         | 92,5                | -       | t = 85° С                                            |
| Қорғасын        | Pb, PbO <sub>2</sub> , Pt | Керамика, шыны, шайыр | 40%-ті Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> ерітіндісі | 0,5         | 0,006-0,02                       | 2,9-3,4   | 80-90               | 1 күн   | t = 78-85°С<br>Ві тұздары қосылған                   |
| Қорғасын        | Pt                        | Керамика              | 18%-ті Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> ерітіндісі | 3           | -                                | 18,7      | 60                  | -       | t = 85 °С                                            |
| Қорғасын        | PbO <sub>2</sub>          | Шайыр                 | Этанол, қышқыл                                   | 0,2-1,0     | -                                | 13-46     | 42,5                | -       | t = 85° С<br>катодты газдың 50% беріледі,<br>t=50° С |
| Қорғасын        | Графит                    | Алунд шыны мата       | 6-10%-ті HCl+0,05% Pb ерітіндісі                 |             | -                                | 4         | 70-85               | -       | -                                                    |

Диафрагма көздерінің жабылуын жою үшін соңғысын полиэтилен қабатымен немесе фосформен - шыны талшықпен, пластмассамен және т.б. суланбайтын басқа материалмен жабу ұсынылады [236, 237].

Фосфордың жабысуын азайтудың бір тәсілі электролитке сутегіні немесе құрамында сутегі бар катод газын немесе басқа «тотықсыздану» газын енгізу болып табылады. Бұл заттар фосфорда ерігенде оның тұтқырлығын және диафрагма мен электролизер қабырғаларына жабысу мүмкіндігін азайтады деп бекітіледі. Сипатталған әртүрлі арақатынастағы органикалық еріткіштермен араласқан су электролиті - еріткішті қолдану. Авторлардың пікірінше, бұл жағдайда катод газында  $\text{PH}_3$  басқа фосфин гидридтері жоқ. Фосфорды біркелкі бөлу үшін ұсақталған көмірмен сары фосфор пастасын (5% фосфор) дайындау және бір полярлы хлорлы натрий ерітіндісінде ток тығыздығы  $0,05 \text{ А/см}^2$  болғанда электролиз жүргізу ұсынылады [238].

КСРО-да фосфиннің шығуына әртүрлі параметрлердің әсерін зерттеу, фосфин алу технологиясын әзірлеу бойынша [239,240], оның ішінде қорғасын катодында фосфинді электрлік қалпына келтіру бойынша жүйелі зерттеулер жүргізілді.

Мысалы, мырыш катодымен электролизді, католит ретінде 50% сірке қышқылының ерітіндісін (калий ацетатын қоса отырып)  $0,18 \text{ А/см}^2$  ток тығыздығында және  $70^\circ\text{C}$  температурада зерттегенде оның нәтижелері бойынша материалдық теңгерім есептелді [239]. Тиелген фосфордың 67% -ға жуығы фосфинге айналатыны, 20%-ға жуығы мырыш фосфидтерімен қоспада қалпына келтірілмей қалатыны, 12,5%-ы фосфордың оттегі қышқылына (негізінен фосфорлы және фосфорлы қышқылға) тотығатыны көрсетілген. Фосфорды пайдалану дәрежесін жақсарту жолында диафрагманың диффузиялық кедергісін ұлғайту жолымен немесе ион алмасу мембранасын қолдану арқылы оның тотығу дәрежесін төмендету көрсетіледі. Препаративтік жағдайларда фосфордың электрототықсыздануы және ток бойынша шығымына әртүрлі шарттардың әсері [241], атап айтқанда, ток тығыздығының, температураның, металл катиондарының қоспаларының әсері жіті зерттелді.

Фосфин алудың оңтайлы шарттары мыналар болып табылатыны анықталды [241]: диафрагмалы электролизерде катод ретінде мырышты қолдану, ток тығыздығы  $0,18-0,20 \text{ А/см}^2$ , температура  $75-85^\circ\text{C}$ , католит - ортофосфор қышқылының 40% ерітіндісі. Мұндай жағдайларда ток бойынша (және жүктелген фосфор бойынша) шығу ұзақ жұмыс кезінде (65-67% сағат ішінде) 15-20 жетеді. Катодты газда орташа алғанда 50-60% негізгі зат (қалғаны - сутегі) болады. Католиттегі бейорганикалық қышқылдың бір бөлігі сірке қышқылына ауыстырылуы, сондай-ақ процесті тұрақтандыру үшін мырыш тұзы қосылуы мүмкін.

Мырыш және қорғасын катодтарындағы фосфорды электролиздеу кезінде процесс  $\text{P}_4\text{H}_4$  немесе  $(\text{PH})_x$  типті металл фосфидтері мен төменгі фосфиндердің аралық түзілуімен сатылы өтетіні көрсетілді [236]. Мырыш

фосфидінің пайда болу жеңілдігі басқа металдармен салыстырғанда мырыш катодының жоғары таңдау белсенділігін қамтамасыз етеді.

Фосфордың аралық гидридтерінің пайда болу жолдары жұмыста көрсетілген [242]. Сары фосфор молекуласы жоғарғы жағында фосфор атомдары бар тетраэдр екенін ескере отырып, гидридтердің пайда болуын схемалық түрде былайша көрсетуге болады (фосфор атомдары арасындағы байланыстарды дәйекті ұзу және сутегі атомдарын қосу жолымен, мысалы, электролиз кезінде) реакция бар.

Осылайша циклдық, мысалы,  $P_4H_4$ , сондай-ақ желілік қанықпаған  $P_2H_2$  әртүрлі аралық фосфор гидридтерінің пайда болуын көрсетуге болады. Фосфорды электролиздеу кезінде (галоидты алкилдер мен арилдердің қатысуымен) тетра- фенилтетрациклофосфин мен органикалық полифосфиндердің пайда болу фактісі көрсетілген ойды растау болып табылады, бұл туралы жарияланымда хабарланған [236]. Бірқатар гидридтерді қарау нәтижесінде Менделеев кезеңдік жүйесінің IV-VII топтарының элементтері, оның ішінде фосфор гидридтері үшін қаныққан және қанықпаған типтегі ұшпа бейорганикалық гидридтердің жалпы формулалары шығарылды [243].

## **7.2 Фосфиннің электрохимиялық қасиетін поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттеу**

Фосфин газының түйіршікті электродтарда анодты тотығуының механизмін түсіндіру үшін потенциодинамикалық режимде, циклді анод-катод бағытындағы және анодты поляризациялық қисықтар түсірілді.

Фосфин күшті тотықсыздандырғыш және теріс потенциалға ие. Термодинамикалық тұрғыдан ол минус 0,063 В потенциал аймағында элементті фосфор мен фосфат иондарына дейін тотығуы жүреді [244].

Алайда, әдеби деректер бойынша катализаторлар қатысуынсыз фосфиннің тотығуы өте баяу жүреді. Бұл фосфиннің Р-Н байланысын ұзу үшін электрон жұбының берілуі қажет болатындығына байланысты [245-246]. Пайдаланылған газдарды фосфиннен тазартудың белгілі әдістері құрамында оттегі бар әртүрлі хлор қосылыстары  $HClO_3$ ,  $KClO$ ,  $NaClO_3$ , сондай-ақ марганец асқын тотығы, фосфор қышқылы, еріген оттегі және т.б. жүйелерге негізделген.

Фосфин, сонымен қатар, фосфорорганикалық қосылыстар химиясында С-Р байланысын түзу және органикалық фосфиндерді синтездеу үшін қолданылады, олар қосымша реагенттер, құрылыс блоктары, металл қосылыстары-катализаторлар үшін лигандтар және т.б. болып табылады.

Фосфин химиясына деген қызығушылық толассыз жалғасуда, дегенмен, біздің ойымызша, оған үлкен көңіл бөлінуде. Фосфинді қолданып фосфор қосылыстарын алудың белгілі әдістерін жасау және жетілдіру жалғасуда, сонымен бірге химиялық кәсіпорындардың құрамында фосфині бар газ тәрізді қалдықтарды залалсыздандырудың жаңа тәсілдері жасалуда.

Қытай, АҚШ, Нидерланды және Қазақстан әлемде сары фосфордың жалғыз төрт негізгі өндірушісі болып табылады. Негізгі соңғы басылымдар Қытайда [247-249] жүргізілген және бұл жұмыстар химиялық әдістерге, катализаторлар, тотықтырғыштарға және т.б. негізделген.

Әдебиеттердегі шолу мақалаларында электрохимиялық әдістерді қолдану арқылы фосфор өндірісінің құрамында фосфині бар қалдық газдарды тазарту саласындағы зерттеулердің салыстырмалы түрде айтарлықтай саны көрсетілген [250,251].

Фосфинді бейтараптандыру әдістерінің кемшіліктеріне байланысты фосфиннің тотығуын электрохимиялық әдістермен зерттеу перспективалы болуы мүмкін, өйткені ол химиялық реагенттерді және қарапайым жабдықты минималды пайдалануды талап етеді.

Дәстүрлі түрде газдардың электрохимиялық тотығуын немесе тотықсыздануын жүзеге асыру мүмкін емес деп санайды, сондықтан мұндай процестер туралы әдебиеттерде іс жүзінде ешқандай ақпарат жоқ; Біздің зерттеулеріміз газ тәрізді қосылыстар электродтық процестерге олардың бөлшектерінің электрод бетімен тікелей соқтығысуы немесе еру сатысы арқылы қатыса алатынын көрсетті. Біздің тәжірибелеріміз көрсеткендей, газ тәрізді фосфин электролизердің анодтық кеңістігінен өткенде оның тотығуы жеткілікті жоғары ток бойынша шығыммен жүреді. Бұл қоршаған ортаға қауіпті емес фосфор қосылыстарын шығарады. Оның үстіне халық шаруашылығының әртүрлі салаларында кеңінен қолданылатын құрамында фосфоры бар өнімдерді синтездеуге болады. Алынған білім мен ақпаратты әртүрлі өнеркәсіптік кәсіпорындарда түзілетін басқа газ тәрізді заттарды залалсыздандыру үшін де пайдалануға болады, сондықтан фосфиннің электрохимиялық қасиетін зерттеудің теориялық және практикалық маңызы бар деп есептейміз.

Бұл жұмыста фосфинді бейтараптандырудың және фосфор тотыққан күйде болатын фосфор қосылыстарын алудың экологиялық қауіпсіз электрохимиялық әдістерін жасау және жетілдіру жолдары зерттелді. Осыған байланысты күкірт қышқылы ерітінділеріндегі әртүрлі электродтық материалдардағы фосфиннің электрохимиялық әрекетін зерттеулер жүргіздік. Әдетте, электрохимиялық процестер электродтардың бетінде жүреді, сондықтан фосфиннің әртүрлі электродтарға электрохимиялық қасиеттерін (электродтық материалдардың әсерін зерттеу) зерттеу өзекті болып табылады.

Мұнда фосфиннің электрохимиялық қасиеттері потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру көмегімен зерттелді [252,253].

Потенциодинамикалық поляризациялық өлшемдер, потенциалдың біртіндеп өзгеруімен электрохимиялық реакцияның механизмін түсінуге мүмкіндік береді. Өлшемдер лездік болып табылады және электрондардың жылдам тасымалдануымен байланысты реакцияларды жылдам өлшеуді қамтамасыз етеді [254].

Электролизердің анодтық кеңістігіндегі газ тәріздес заттарды тотығудың ұсынылған жаңа әдісі [255] күкіртсутек пен күкірт диоксиді сияқты басқа заттарды бейтараптандыру үшін де қолданылуы мүмкін.

Поляризациялық қисықтарды түсіру арқылы газ күйіндегі заттардың электрохимиялық қасиеттерін зерттеу өте қиын. Әдетте, оның тотықтырғыш қасиеттерін тек осы газдарды сулы ерітінділерде еріту арқылы ғана түсінуге болады. Фосфин – сулы ерітінділерде аз мөлшерде еритін газ, 100 көлем суда 26 көлем газ.

Фосфиннің анодты тотығу механизмі қышқыл, бейтарап және сілтілі ерітінділерде Electrochemical Workstation Corrtest Instruments потенциостат/гальваностаты және үш электродты электрохимиялық ұяшықты пайдалану арқылы циклдік анодтық-катодты және анодтық потенциодинамикалық поляризация қисықтарын түсіру көмегімен зерттелді. Құрылғы зерттеу барысында деректерді жинау және талдау үшін пайдаланылған CS Studio6 бағдарламалық құралымен жабдықталған. Негізгі поляризациялық қисықтар 50 мВ/сек потенциал берілу жылдамдығында тіркелді.

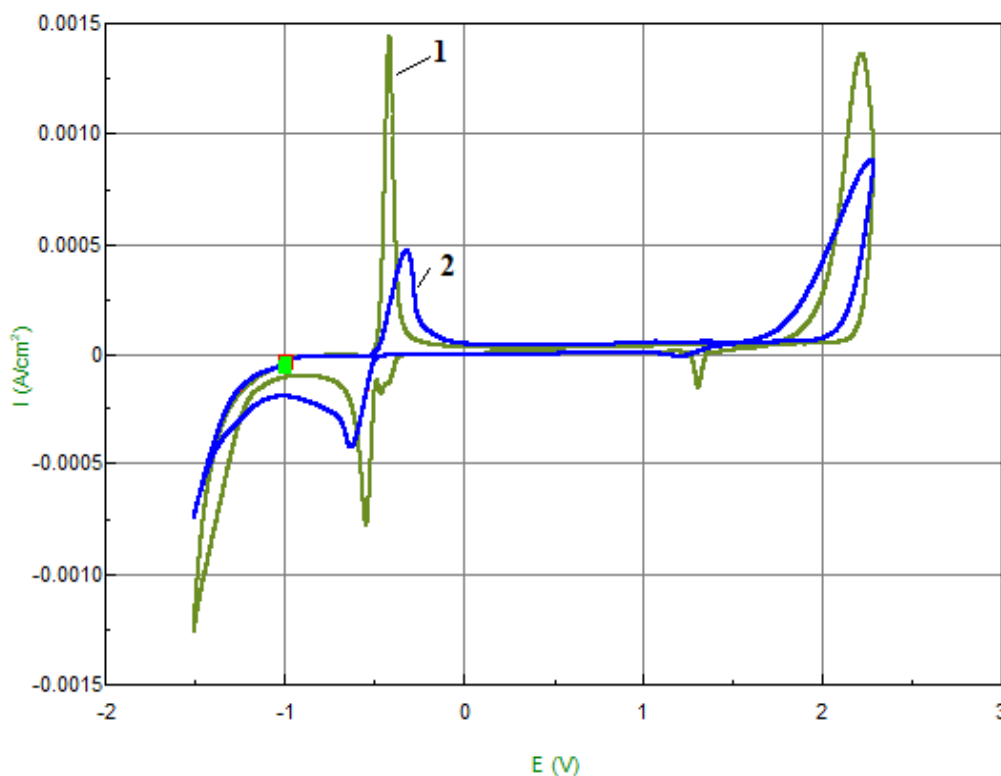
Поляризациялық қисықтарды түсіру арқылы фосфиннің электрохимиялық тотығуын зерттеу үшін концентрациясы 50 г/л күкірт қышқылы, натрий сульфаты және натрий гидроксиді ерітінділерін белгілі көлемдегі (100 мл) фосфин газымен қанықтырады. Реакцияға түспеген фосфин газын бейтараптандыру үшін калий перманганаты ерітіндісі қолданылды. Салыстырмалы электрод қызметін күмісхлорлы Ag/AgCl ( $E=+0,203$  В) және көмекші электрод қызметін платина (99,95%, 3 мм) қолданылды. Зерттеулерде жұмысшы электрод ретінде мыс және платина электродтары таңдалды. Потенциалдардың шамасы күмісхлорлы электродына салыстырылып келтірілді. Поляризациялық қисықтарды түсіру алдында электродтар оксидтік пленкалардан арылу үшін әрдайым егеуқұм қағазымен тазаланып, спиртпен, содан соң дистилденген сумен шайылып, фильтр қағазымен сүртіліп отырылды. Вольтамперлік өлшеулер бөлме температурасында жүргізілді.

Потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарды түсіру тәсілімен фосфиннің электрохимиялық тотығуын зерттеу үшін концентрациясы 50 г/л зерттелетін күкірт қышқылы ерітіндісін белгілі көлемдегі (100 мл) газ фосфинімен қанықтырады. Әрекеттеспеген фосфин газын бейтараптандыру үшін калий перманганатының ерітіндісі қолданылды.

Электрохимиялық процестерде электрод тек қажетті элемент емес, сонымен қатар тотығу-тотықсыздану процесінің толық қатысушысы, көптеген химиялық тотықсыздандырғыштар мен тотықтырғыштарды алмастыратын әмбебап реагенттің бір түрі болып табылады. Электрод материалының табиғаты осы реагенттің қасиеттерін анықтайтын маңызды фактор болып табылады. Бұл фактордың рөлін анықтау үшін біз бейтарап және сілтілі ерітінділердегі фосфиннің электрохимиялық тотығуына электрод материалдарының әсерін зерттедік.

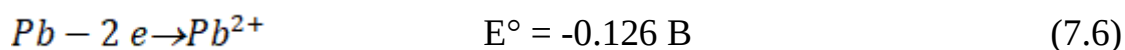
Күкірт қышқылы ерітіндісіндегі фосфиннің электрохимиялық қасиеті қорғасын электродында зерттелді. Айта кету керек, күкірт қышқылы ерітіндісіндегі көптеген тотығу процестері қорғасын анодының көмегімен жүзеге асырылады. Мұның себебі, қорғасын күкірт қышқылы ерітіндісінде анодты ерімейді және жоғары тұрақтылық көрсетеді. Бұл электрод бетінде түзілген қорғасын диоксидінің ( $PbO_2$ ) түзілуіне байланысты. Сонымен қатар, өте жоғары асқын кернеулігінде қорғасын электродында оттегі газы бөлінеді, бұл көптеген тотығу процестерінің жүруіне мүмкіндік береді.

7.1-суретте күкірт қышқылының фонды ерітіндісіндегі (1-қисық) және фосфинмен қаныққан күкірт қышқылы ерітіндісіндегі (қисық 2) қорғасын электродының потенциодинамикалық циклдік анодты-катодты поляризациялық қисығы көрсетілген. Қорғасын электродтың потенциалы анодқа қарай ығысқан кезде анодтық токтың максимумы минус 300 мВ потенциалдық аймақта тіркеледі.



Сурет 7.1 –Күкірт қышқылы ерітіндісіндегі қорғасын электродының анод-катодты циклды потенциодинамикалық поляризациялық қисығы:1-50 г/л,2- фосфинмен қаныққан50 г/л күкірт қышқылы; потенциалдың берілу жылдамдығы – 50 мВ/с

Бұл ток қорғасын электродының екі валентті қорғасын иондарына еруі нәтижесінде пайда болады:



және ол ерітіндідегі сульфат-иондарымен әрекеттесіп, қорғасын (II) сульфатын түзеді:



Ерігіштік көбейтіндісінің ( $EK(\text{PbSO}_4) = 16 \cdot 10^{-8}$ ) [9] аз мәніне байланысты электрод бетінде түзілген қорғасын сульфаты өте тығыз қабықша түрінде түзіледі, ол электр өткізгіштігі төмен болғандықтан контурдан өтетін токтың мөлшерін азайтады (пассивация байқалады). Әрі қарай, шамамен +1,8 В потенциалдық аймақта оттегінің бөлінуі байқалады.

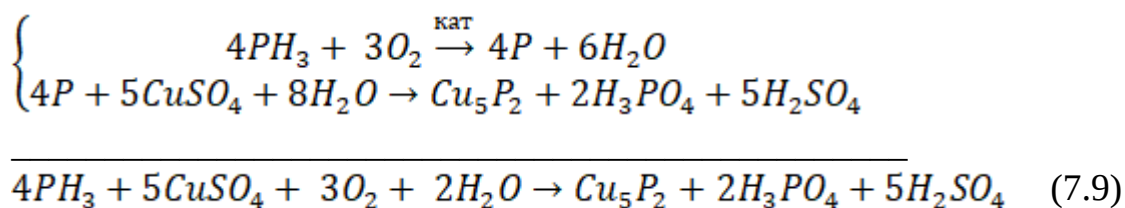
Фонды ерітіндіні ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50 г/л) фосфинмен қаныққан кезде поляризациялық қисық өзінің сипатын өзгертпейді, яғни қарастырылып отырған электрод материалында фосфиннің тотығу толқыны байқалмайды. Поляризациялық қисықта көрініп тұрғандай, фосфиннің қатысында +1,5...1,6 В потенциалдарда оттегінің бөлінуінің асқын кернеулігінің шамалы ғана ығысуы байқалады. Мұны электрод бетінің біртіндеп пассивациялануымен және электрод бетіндегі фосфиннің адсорбциясымен түсіндіруге болады. Демек, фосфинмен қанықтырылған күкірт қышқылы ерітіндісінде қорғасын электродын анодты поляризацияланғанда, фосфиннің тотығу процесі оттегінің бөлінуімен бір мезгілде жүреді деп есептейміз. Сондай-ақ гальваностатикалық жағдайда жүргізілген зерттеулердің нәтижелері фосфиннің анодты тотығуының негізгі өнімі фосфат иондары екендігін көрсетті [256].

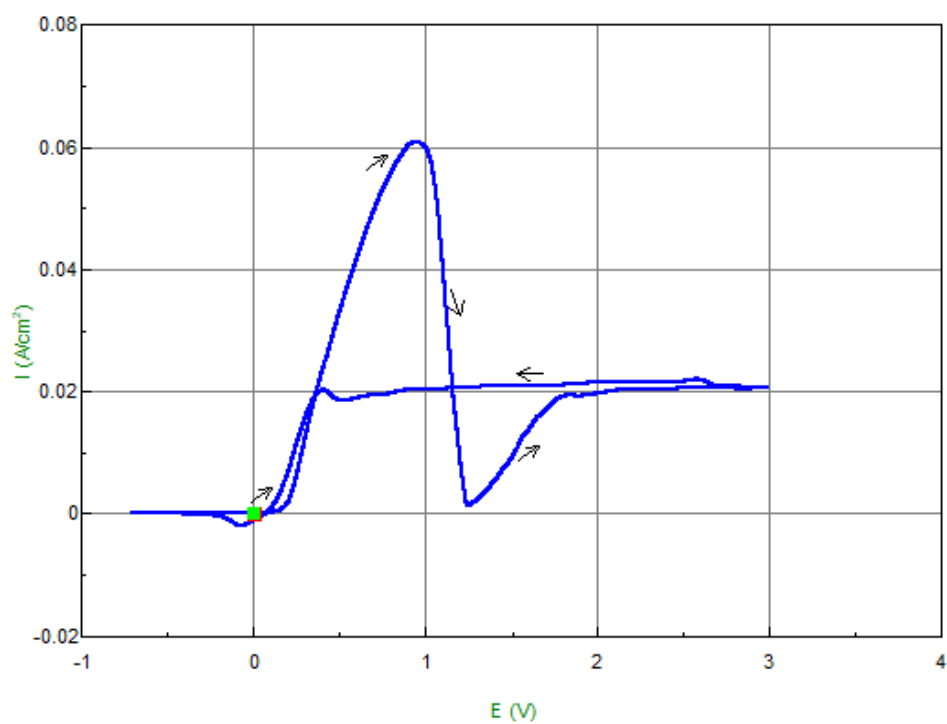
Бұдан әрі күкірт қышқылы ерітіндісіндегі фосфиннің анодты тотығуын мыс электродында зерттедік.

Күкірт қышқылының фонды ерітіндісіндегі (7.3-сурет) және фосфин газымен қаныққан ерітіндідегі (7.4-сурет) мыс электродының циклдік анодты-катодты полярограммалары берілген. Полярограммада (7.3-сурет) анодтық бағытта +0,2...0,25 В потенциалдарда мыс (II) иондарының түзілуіне байланысты анодтық токтың максимумы байқалады, ал катодтық бағытта мыс (II) иондарының тотықсыздану тоғының аздаған максимумы байқалады:

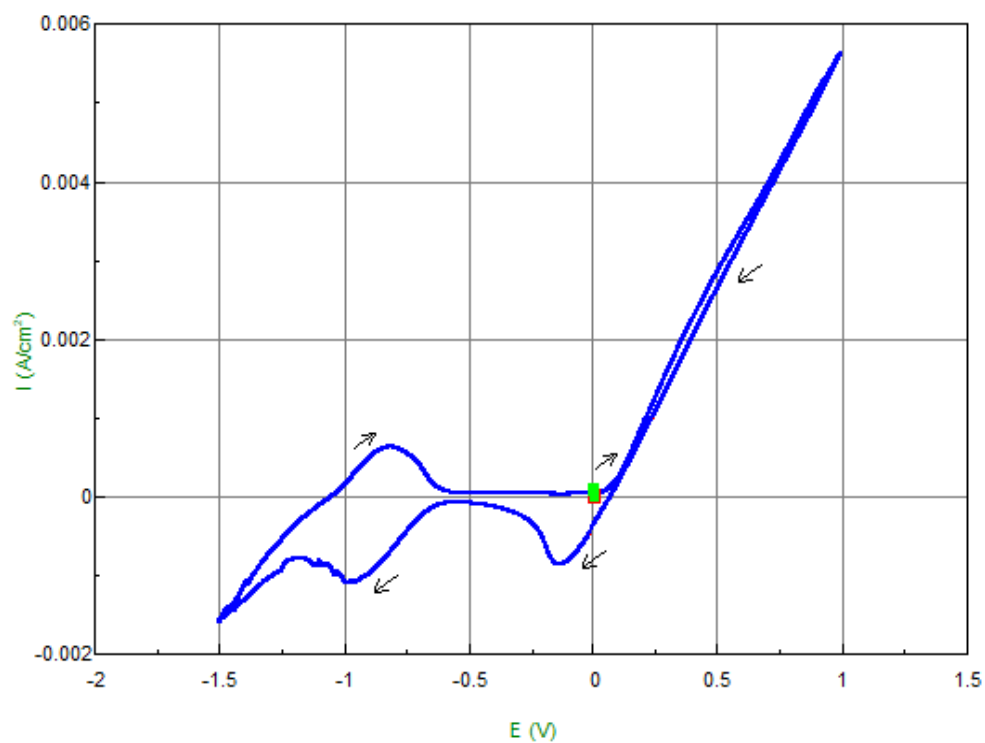


Фосфинмен қанықтырылған күкірт қышқылы ерітіндісіндегі мыс электродының поляризациялық қисығының өзгеруі (7.4-сурет) келесімен түсіндіріледі: анодтық поляризация кезінде (7.8-реакция) мыс иондары фосфинмен әрекеттесіп, мыс фосфидін түзеді.





Сурет 7.3 - Күкірт қышқылы ерітіндісіндегі мыс электродының анод-катодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығы

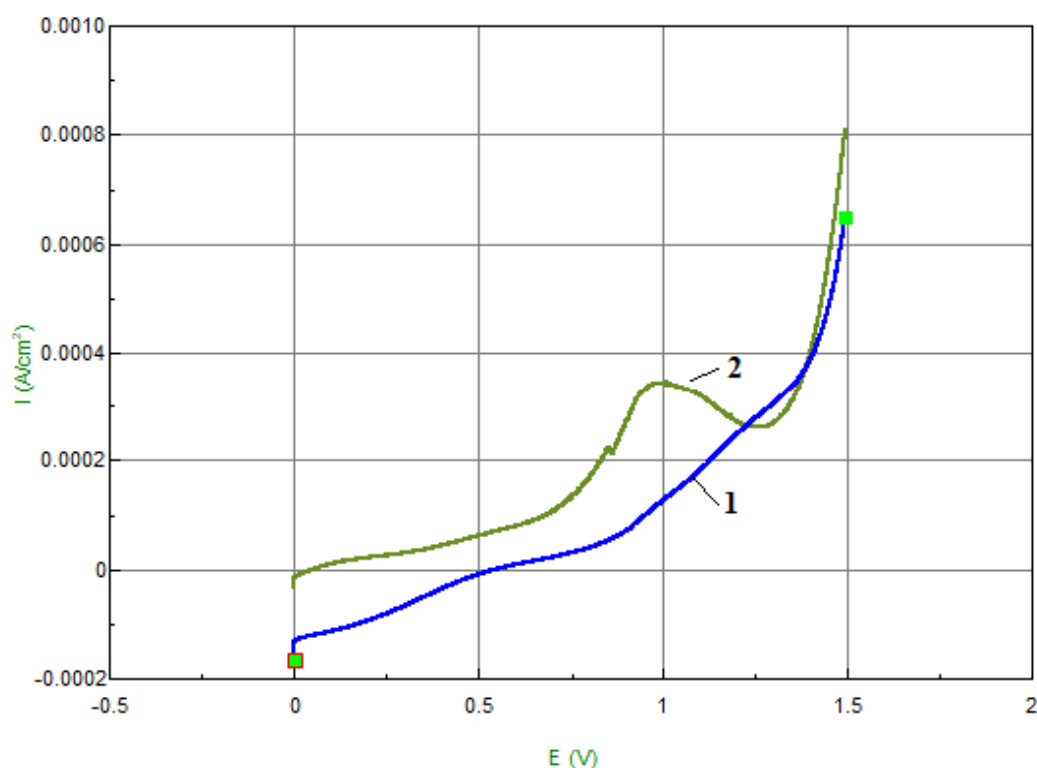
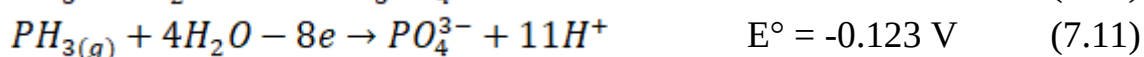
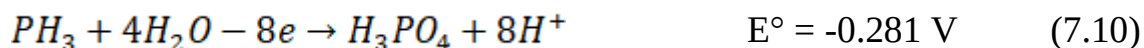


Сурет 7.4 - Фосфинмен қанықтырылған күкірт қышқылы ерітіндісіндегі мыс электродының анодты-катодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығы

Бұл процесс ауаның қатысуымен мыс-иондық катализатордың қатысуымен сатылап жүреді:

Платинаның коррозияға жоғары төзімділігі сияқты бірегей қасиеттері агрессивті ортада бұл электродтың сенімді жұмысын қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, платинаның жоғары электр өткізгіштігі және тұрақты электрохимиялық сипаттамалары бар [257].

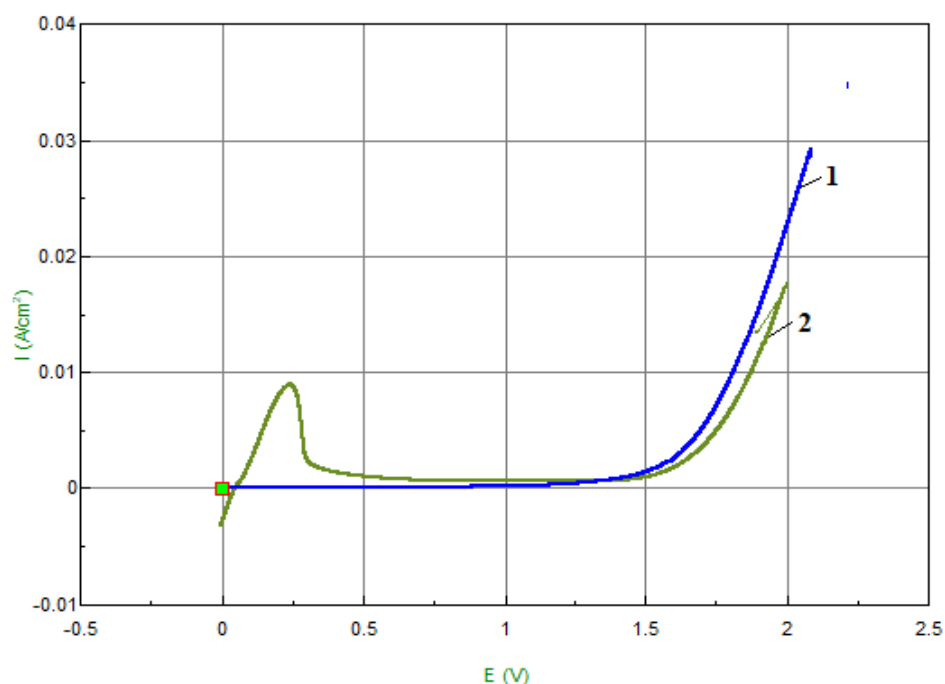
Күкірт қышқылының ерітіндісіндегі платина электродында фосфиннің анодты тотығуы зерттеліп, фосфиннің максималды тотығуын 0,8-1,0 В потенциалдық диапазонында орын алатынын атап өтуге болады (7.5-сурет).



Сурет 7.5 - Күкірт қышқылы ерітіндісіндегі платина электродының анодты потенциодинамикалық поляризация қисықтары: 1-50 г/л; 2-50 г/л күкірт қышқылы + фосфин; потенциалдың берілу жылдамдығы– 50 мВ/с

Біз өз зерттеулерімізде мыс (II) иондары сияқты өзге иондардың фосфиннің анодты тотығу процесіне әсерін зерттедік.

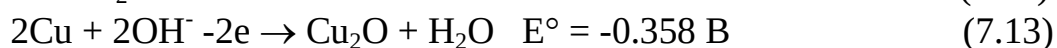
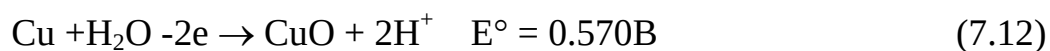
Құрамында 50 г/л күкірт қышқылы және 10 г/л мыс (II) иондары бар күкірт қышқылы ерітіндісіндегі платина электродындағы фосфиннің электрохимиялық қасиеті анодты поляризациялық қисықтарын түсіру арқылы зерттелді және қисықтан көрініп тұрғандай, мыс (II) иондары қатысында полярограммада шамамен 0,1 -0,2 В потенциалы кезінде тотығу максимумы тіркеледі (Сурет -7.6).



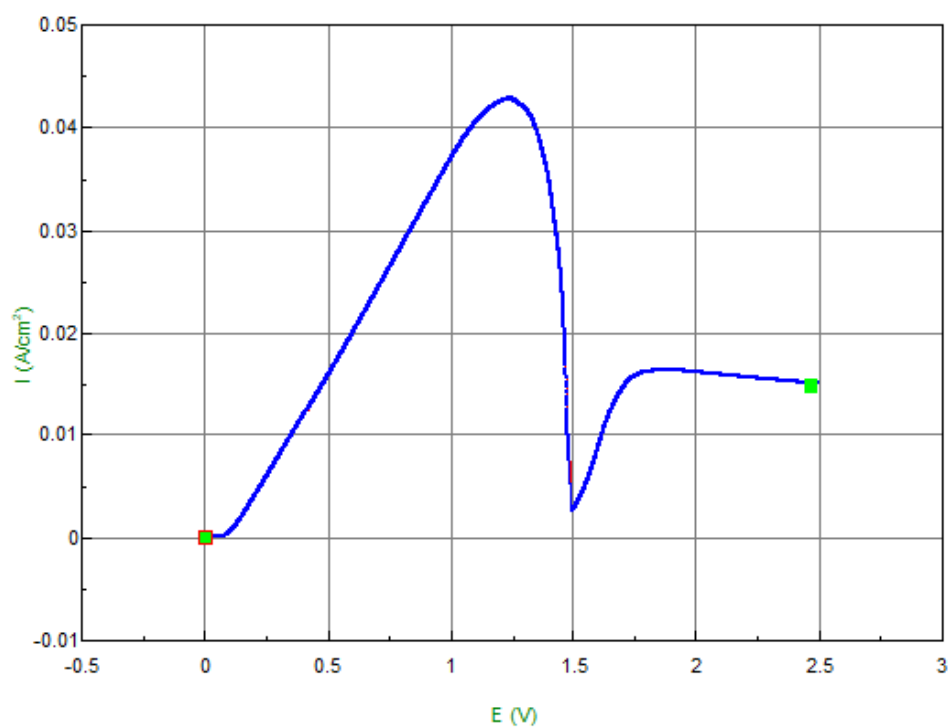
Сурет 7.6 – Мыс (II) иондарының қатысында платина электродының анодты потенциодинамикалық поляризациялық қисығы: 1 – фонды электролит –50 г/л күкірт қышқылы ерітіндісі; 2-фосфинмен қанықтырылған 50 г/л күкірт қышқылының ерітіндісі.

Келесі зерттеулер бейтарап натрий сульфаты ерітіндісінде мыс электродының анодты және анодты-катодты потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру тәсілімен жалғасты.

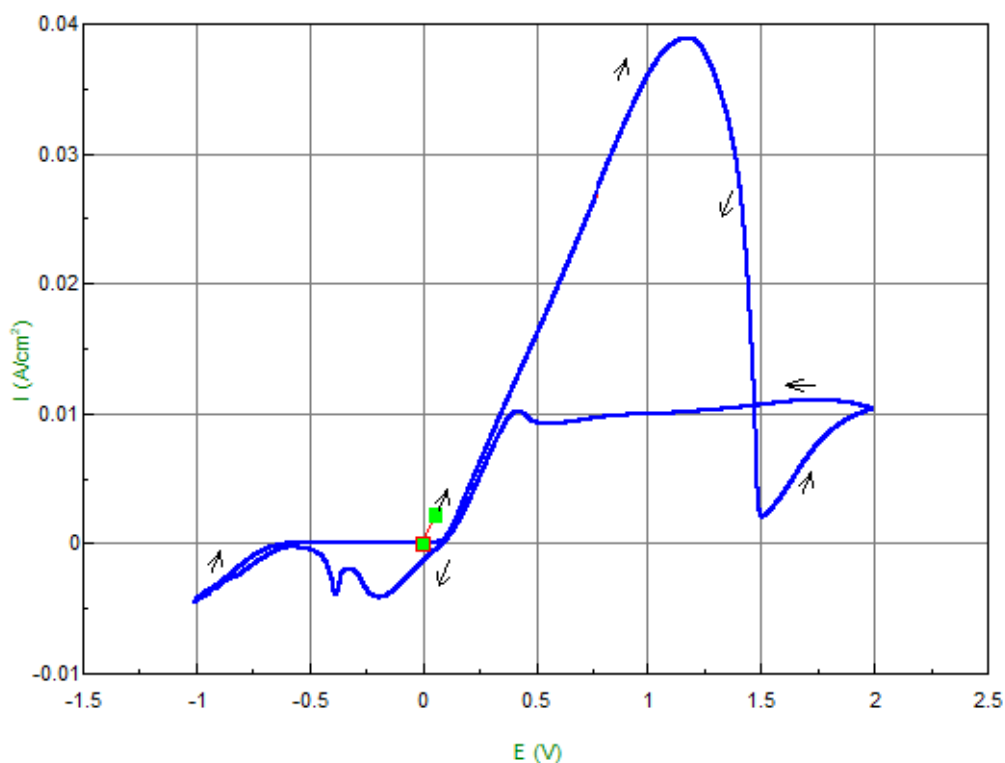
Құрамында 50 г/л натрий сульфаты бар ерітіндіде мыс электродының тотығу потенциалы оң жаққа қарай ығыстырған мыстың бір- және екі валентті оксидтерін түзе тотығу максимумдары байқалады:



Фосфинмен қанықтырылған натрий сульфаты ерітіндісінде оның тотығу тогы полярограммада байқалмайды, бірақ тотығу максимумдарының мәні төмендейді. 7.7 және 7.8-суреттерде анодты және анодты-катодты циклді поляризациялық қисықтар келтірілген.

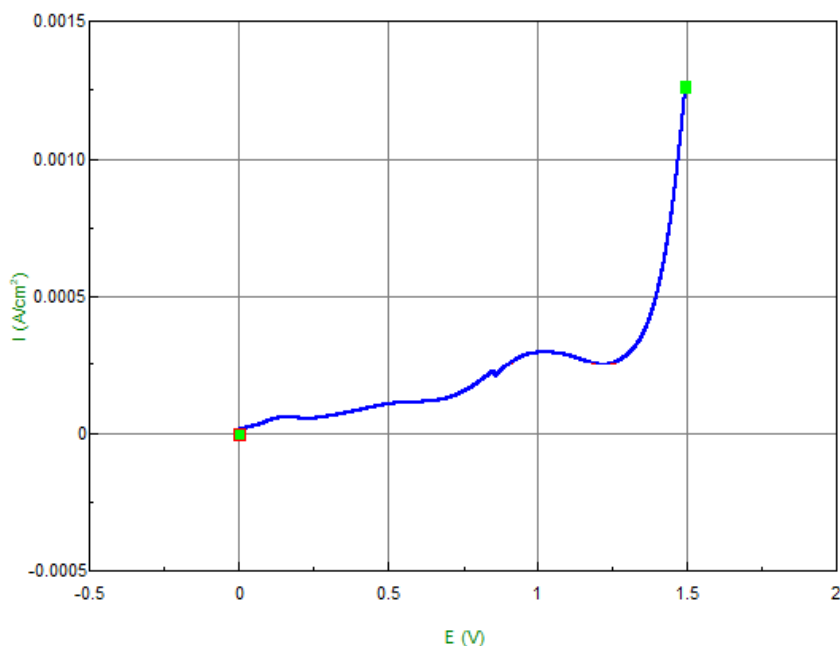


Сурет 7.7 – Фосфинмен қанықтырылған 50 г/л натрий сульфаты ерітіндісіндегі мыс электродының анодты потенциодинамикалық поляризациялық қисығы



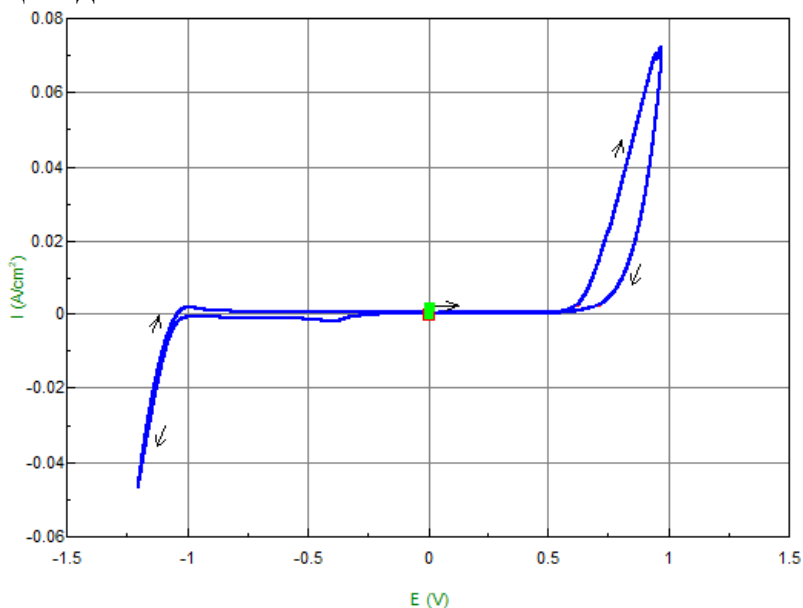
Сурет 7.8– Фосфинмен қанықтырылған 50 г/л натрий сульфаты ерітіндісіндегі мыс электродының анодты-катодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығы

Фосфиннің электрохимиялық қасиеті фосфин газымен қанықтырылған натрий сульфаты ерітіндісінде платина электродында түсірілді. Полярограммадан көрініп тұрғандай, шамамен +0,73В потенциалы шамасында фосфиннің тотығу максимумы айқын байқалады (7.9-сурет).



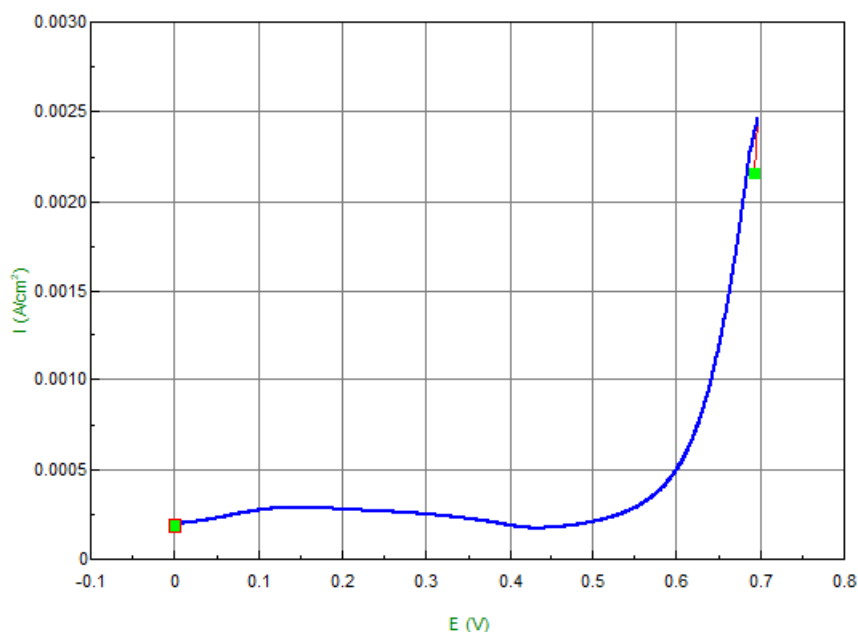
Сурет 7.9 - Фосфинмен қанықтырылған 50 г/л натрий сульфаты ерітіндісіндегі платина электродының анодты потенциодинамикалық поляризациялық қисығы

Натрий гидроксидінің фонды ерітіндісінде платина электродының циклды анодты-катодты поляризациялық қисығында (7.10-сурет), анод бағытында оттегі газының, ал катод бағытында сутегі газының бөліну токтары ғана байқалады.



Сурет 7.10 – Платина электродының натрий гидроксиді ерітіндісіндегі анод-катод бағытындағы циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығы

Ал фосфинмен қанықтырылған натрий гидроксиді ерітіндісінде фосфиннің тотығу тогы шамамен +0,03 В потенциалдар аумағында әлсіз жалпақ максимум түріндегі поляризациялық қисық түрінде тіркеледі (7.11-сурет).



Сурет 7.11 – Фосфинмен қанықтырылған 50 г/л натрий гидроксиді ерітіндісіндегі платина электродының анодты потенциодинамикалық поляризациялық қисығы

Сондай-ақ, осыған ұқсас зерттеулер құрамында 50 г/л натрий гидроксиді бар ерітіндіде мыс электродының поляризациялық қисығында тек оттегі газының бөліну тогы байқалады. Ал фосфин газымен қаныққан ерітіндіде оттегі газының бөлінуінің жоғарылауы аса кернеулікпен бөлінетінін байқауға болады. Мұны, электрод бетінің біртіндеп пассивтелуімен және электрод бетіне фосфиннің адсорбциялануымен түсіндіруге болады. Демек, фосфин газымен қанықтырылған натрий гидроксиді ерітіндісінде, электродтарды анодты поляризациялағанда, тотығу процесі қарастырылған электрод материалында жоғары аса кернеулікпен жүреді деп жорамалдаймыз [257].

Сонымен, фосфин газының бейтарап және сілтілі сулы ерітінділердегі ерігіштігі аз. Сол себепті оның тотығу тогы поляризациялық қисықтарда тікелей максимум түрінде немесе анодтық реакцияларға өз әсерін тигізе отырып, поляризациялық қисықтарда өз көрінісін көрсете алады. Поляризациялық қисықтарды түсіру негізінде мынадай тұжырымға келуге болады: фосфин газын анодты тотықтыру үшін беттік аумағы жоғары түйіршікті электродтарды қолдану қажет. Осы жағдайда ғана фосфин газын анодты тотықтыру процесін жоғары өнімділікпен жүргізуге болады.

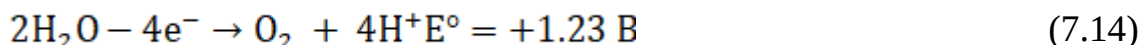
### 7.3 Фосфин газын сулы ерітінділерде түйіршікті электродтарда анодты поляризациялау арқылы залалсыздандыру

### 7.3.1 Фосфинді қышқыл ерітінділерде электрохимиялық тотықтыру

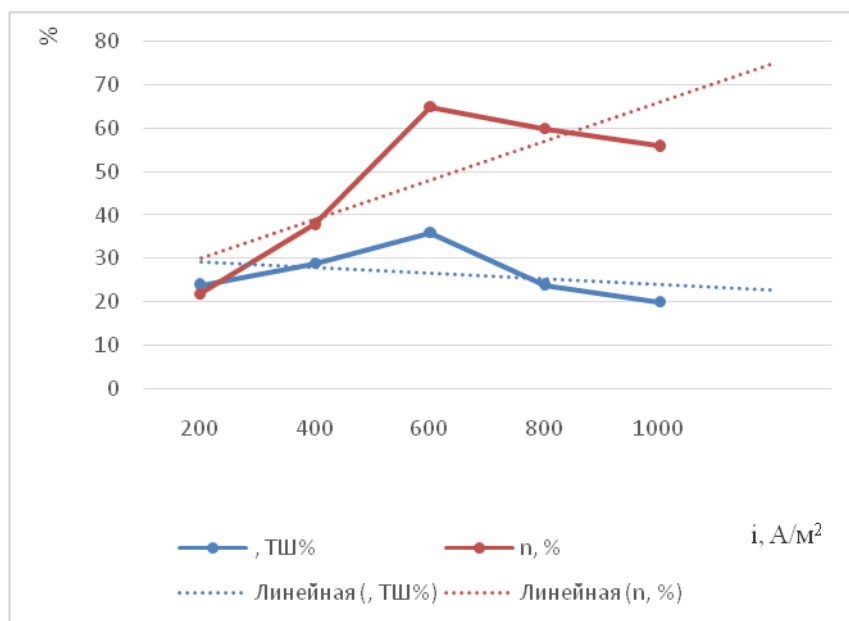
Фосфин газын тотықтыру арқылы залалсыздандыруда ұсақ түйіршікті графит электродтары қолданылды. Бұл электродтар меншікті беттік ауданының жоғары болуымен ерекшеленеді.

Күкірт қышқылы ерітіндісіндегі түйіршікті графит электродтарындағы фосфиннің электрохимиялық тотығуы зерттелді. Фосфин тотығуының ток бойынша шығымына және тотығу дәрежесіне электрохимиялық параметрлердің атап айтқанда, ток тығыздығы, электролит концентрациясы, түйіршікті графит электрод қабаты биіктігінің әсері зерттелді. Күкірт қышқылы ерітіндісіндегі түйіршікті графит электродында фосфиннің анодты тотығуының оңтайлы шарттары анықталды.

Фосфиннің тотығу дәрежесі мен тотығуының ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығы айтарлықтай әсер етеді. Ток тығыздығы 200-1000 А/м<sup>2</sup>-ге дейін ұлғайған кезде фосфиннің тотығу дәрежесі тұрақты түрде 600 А/м<sup>2</sup> дейін артады, ал жоғары ток тығыздығында фосфиннің анодта тотығуымен бірге оттегінің бөліну процесінің үлес салмағының артуына байланысты төмендейді (7.12 - сурет):



Фосфиннің тотығуының ток бойынша шығымы жанама реакциялардың үлес салмағының артуына байланысты төмендейді.



Сурет 7.12 - Фосфиннің анодты тотығуының тотығу дәрежесіне (n) және ток бойынша шығымына (ТШ) ток тығыздығының әсері

Түйіршікті графит электрод қабатының биіктігі 4 см-ге дейін әсерін

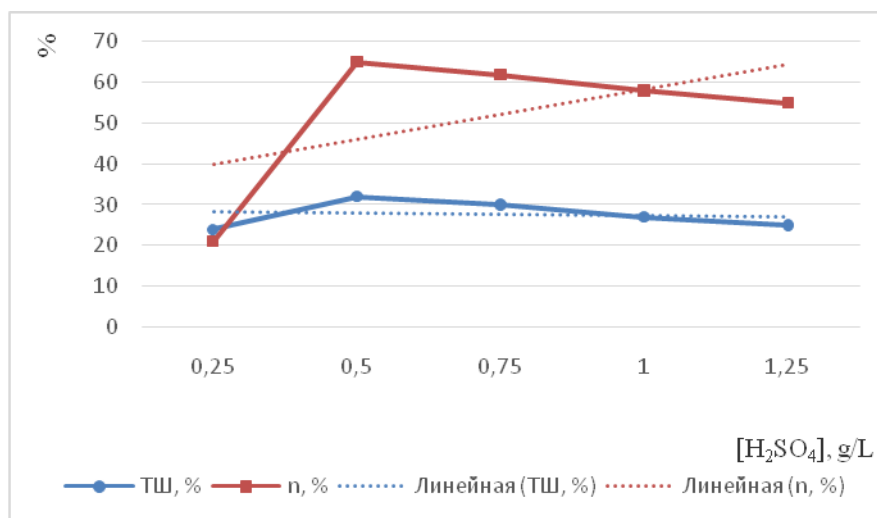
зерттегенде фосфиннің тотығу дәрежесі 73%, тотығуының ток бойынша шығымы 30% құрайды (7.3-кесте). Қабат биіктігінің одан әрі жоғарылауы тотығу дәрежесінің төмендеуіне әкеледі. С.Кипарисов және басқа авторлардың айтуы бойынша [228], биік (қалың) псевдосұйтылған электродтарды қолдану барлық уақытта тиімді бола бермейді, үлкен биіктіктегі псевдосұйтылған электрод көлемінде анодты потенциал бергенде, катодты поляризация зонасы пайда болуы мүмкін [258] деген жорамал айтылған болатын. Сонымен қатар, әдебиеттердегі деректер [228,229] және біздің тұжырымдамамыз бойынша, псевдосұйтылған электрод көлемінде максималды поляризация бергенде, электроактивті емес зоналардың пайда болуы мүмкін. Осылайша, біздің болжамдарымыз эксперименттік деректермен расталады. Электролизді тек электродсыз ток жинағышта жүргізгенде фосфиннің тотығу дәрежесі 15%-дан аспады, ал ток бойынша шығым 8%-ды құрады [259].

Кесте 7.3 - Түйіршікті графит электрод қабатының биіктігінің фосфиннің тотығу дәрежесіне (n, %) және тотығуының ток бойынша шығымына (ТШ, %) әсері

| δ, см                     | 0  | 2  | 4  | 6  | 8  |
|---------------------------|----|----|----|----|----|
| Тотығу дәрежесі (n), %    | 15 | 40 | 73 | 68 | 55 |
| Ток бойынша шығым (ТШ), % | 8  | 17 | 30 | 26 | 21 |

Күкірт қышқылы ерітіндісі концентрациясының өзгеруінің тәуелділігін зерттеу мақсатында жүргізілген тәжірибелер нәтижелері, фосфиннің тотығуының ток бойынша шығымы мен тотығу дәрежесі зерттеліп отырған ерітінді концентрациясы 0,25-0,75 моль/л аралығында бастапқыда жоғарылайтынын көрсетті (7.13-сурет). Ерітіндідегі күкірт қышқылының концентрациясы артқан сайын сульфат-иондарының концентрациясы (мөлшері) артады, анод кеңістігі сульфат-иондарымен қанығады және фосфиннің ерітіндідегі ерігіштігі төмендейді, нәтижесінде тотығудәрежесі және фосфиннің тотығуының ток бойынша шығымы төмендейді. Бұл ерітіндідегі фосфиннің тотығуы ерігіштікке байланысты болатынын тағы бір рет пайымдауға мүмкіндік береді. Сондай-ақ, әдеби деректерден [259], күкірт қышқылының концентрациясы жоғарылаған сайын газдардың ерігіштігі төмендейтіндігі белгілі.

Әдетте, жоғары ток тығыздықтарында оттекті қышқылдардың концентрлі ерітінділерінде қышқыл аниондары да оттегінің бөліну реакцияларына тікелей қатыса бастайды. Бұл механизмді Герович және оның әріптестері [260] дәлелдеген. Біздің жағдайда сульфат-иондарының концентрациясы жоғарылаған сайын оттегінің бөліну жылдамдығы да артады, бұл негізгі процестің жылдамдығының төмендеуіне әкеледі:



Сурет 7.13 – Фосфиннің анодты тотығуының ток бойынша шығымына (ТШ) және тотығу дәрежесіне (n) электролит концентрациясының әсері

Фосфиннің қышқылды сулы ерітінділерде электрохимиялық тотығуы патентпен қорғалған [261].

### 7.3.2 Фосфинді бейтарап орталарда анодты тотықтыру

Фосфин газын түйіршікті графит электродтарында анодты поляризациялай отырып, нейтрал ортада тотықтыру, натрий сульфаты ерітіндісінде жүргізілді [262].

Осыған орай, келесі зерттеулерімізді гальваностатикалық жағдайда, түйіршікті электродтарды қолдана отырып электролиз тәсілімен жүргіздік. Бұл электродтар меншікті беттік ауданының жоғары болуымен ерекшеленеді.

Фосфин газын түйіршікті графит электродтарында анодты поляризациялай отырып, нейтрал ортада тотықтыру, натрий сульфаты ерітіндісінде жүргізілді. Электролизерге жіберілген газ көлемі- 300 мл. Газ ағынының жылдамдығы үш тармақты кран көмегімен реттеліп, электролиз барлық жағдайда 0,5 сағат бойы жүргізілді. Фосфиннің анодты тотығуының ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздықтарының, электролит концентрацияларының және түйіршікті электродтар қабаты қалыңдықтарының әсерлері қарастырылды.

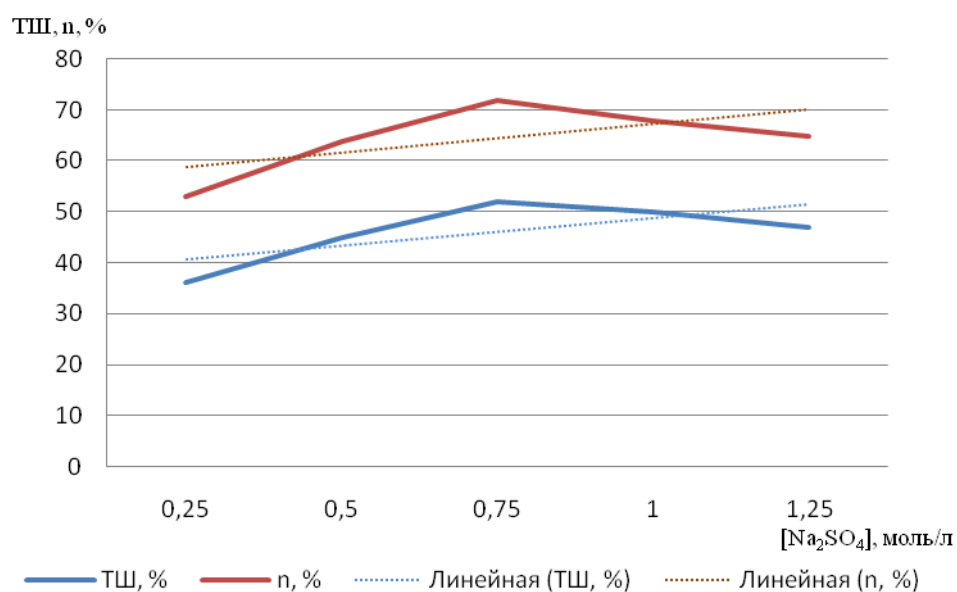
Фосфиннің тотығу дәрежесі мен тотығуының ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығы айтарлықтай әсер етеді. Түйіршікті қорғасын электродтарындағы ток тығыздығын 200-1000 А/м<sup>2</sup>-қа дейін жоғарылатқанда, фосфиннің тотығуының ток бойынша шығымы 58%-дан 34%-ға төмендейді (7.5-кесте). Тафель теңдеуі ( $\Delta E = a + b \lg i$ ) бойынша, ток тығыздығының жоғарылауы, анодты поляризация кезінде, электрод потенциалы мәнінің

анағұрлым оң мәндер аумағына ығысуына әкеледі, сондықтан ток тығыздығы жоғарылаған сайын қосымша-оттегінің бөліну үлесі жоғарылайды [263].

Кесте 7.5 - Натрий сульфаты ерітіндісінде фосфиннің тотығу дәрежесіне (1) және тотығуының ток бойынша шығымына (2) ток тығыздығының әсері:  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ - 0,5 моль/л,  $V(\text{PH}_3)$  - 300 мл,  $\tau$ - 0.5 сағ.,  $\delta$ - 5 см

|                          |    |    |     |     |      |
|--------------------------|----|----|-----|-----|------|
| $i, \text{A}/\text{м}^2$ | 22 | 44 | 600 | 800 | 1000 |
| ТШ, %                    | 58 | 55 | 48  | 42  | 34   |
| n, %                     | 44 | 58 | 72  | 66  | 59   |

Натрий сульфаты ерітіндісі концентрациясы өзгерісінің тәуелділігін зерттегенімізде, ерітіндідегі сульфат-иондарының концентрациясын 0.25 моль/л -ден 1.25 моль/л-ге дейін арттырғанда, фосфиннің тотығу дәрежесі және тотығуының ток бойынша шығымы 0.5 моль/л-ге дейінгі аралықта артады, одан ары ерітінді концентрациясын арттыру, фосфиннің тотығу дәрежесі мәнін өзгертпейді, ал ток бойынша шығымның төмендеуі байқалады (7.14-сурет).



Сурет 7.14 - Натрий сульфаты ерітіндісі концентрациясының, фосфиннің тотығу дәрежесіне (1) және тотығуының ток бойынша шығымына (2) әсері:  $i$ - 600  $\text{A}/\text{м}^2$ ,  $V(\text{PH}_3)$ - 300 мл,  $\tau$ - 0.5 сағ.,  $\delta$  - 5 см

Түйіршікті электродтардың барлық көлемінде зарядталған бөлшектер болады, осыған орай, осы электродтардың биіктігі де тотығу процесіне үлкен әсерін тигізеді, сондықтан фосфиннің анодты тотығуына электрод қабаты қалыңдығының әсері 1-5 см-ге дейінгі биіктіктерде қарастырылды. Фосфиннің тотығу дәрежесі мен тотығуының ток бойынша шығымына түйіршікті қорғасын электрод қабаты қалыңдығының әсерін зерттегенде, түйіршікті электрод қабаты қалыңдығының биіктігін 5 см-ге дейін

арттырғанда, фосфиннің тотығу дәрежесі 77%, ал ток бойынша шығым 4 см биіктікте 68% жетті (7.5-кесте). Біздің ойымызша, электродтар үш өлшемдік жүйеден тұратындықтан, электродтардың беттік аудандары ұлғаюы нәтижесінде электрохимиялық процестер барлық электродтар көлемінің кеңістігіне таралып, тотығу процесі интенсифицирленеді де, фосфиннің тотығу дәрежесі артып отыр.

Кесте 7.5- Натрий сульфаты ерітіндісінде, фосфиннің тотығу дәрежесіне және тотығуының ток бойынша шығымына түйіршікті қорғасын электроды қабаты қалыңдығының әсері:  $i$ - 600 А/м<sup>2</sup>, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]- 0,5 моль/л, V(PH<sub>3</sub>)- 300 мл,  $\tau$  - 1 сағ.

| $\delta$ , см | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  |
|---------------|----|----|----|----|----|
| ТШ, %         | 33 | 45 | 57 | 68 | 84 |
| $\eta$ , %    | 44 | 49 | 65 | 72 | 77 |

Сондай-ақ, жоғары қалыңдықтарда фосфиннің тотығу дәрежесі мен тотығуының ток бойынша шығымының төмендеуі байқалады. Себебі, үлкен биіктіктегі псевдосұйытылған электрод көлемінде анодты потенциал бергенде, катодты поляризация зонасы пайда болуы мүмкін [228] деп жорамалдаймыз, демек биік (қалың) псевдосұйытылған электродтарды қолдану барлық уақытта тиімді бола бермейді. Біздің тұжырымдамамыз бойынша, псевдосұйытылған электрод көлемінде максимальды поляризация бергенде, электроактивті емес зоналардың пайда болуы мүмкін. Тиімді жағдайларды қалыптастарғанда, натрий сульфатының ерітіндісінде фосфиннің тотығу дәрежесі және тотығуының ток бойынша шығымы, сәйкесінше 72% және 69% құрайды.

#### 7.3.4 Фосфиннің сілтілі ерітінділерде анодты тотықтыру

Фосфин газының сілтілі ортада электрохимиялық тотығуын зерттеу, калий гидроксиді ерітіндісінде, түйіршікті темір электродтарында жүргізілді.

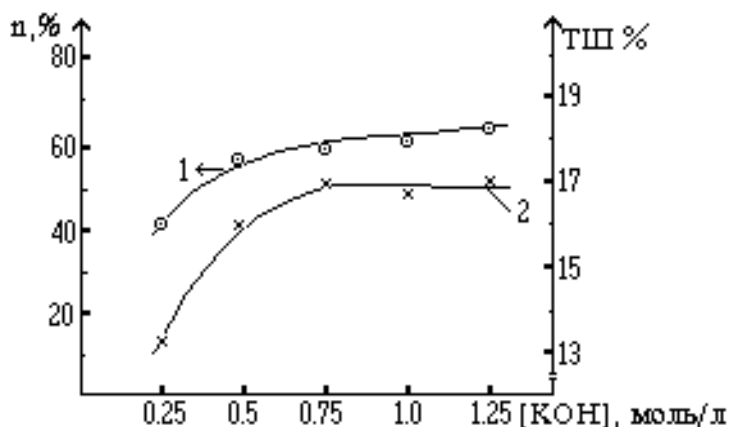
Фосфин газының тотығу дәрежесіне және тотығуының ток бойынша шығымына темір электродындағы ток тығыздығының әсерін қарастырғанымызда, ток тығыздығының өсуімен, тотығу дәрежесі (1000А/м<sup>2</sup> - 78.3 %) артып отыр. Ал ток бойынша шығым бастапқыда артып (400А/м<sup>2</sup> - 15.7%), жоғары ток тығыздықтарында қосымша реакциялар үлесінің артуына байланысты төмендейді.

Калий гидроксидінің концентрациясын 0.25-1.25 моль/л аралығында өзгерткенімізде, фосфиннің тотығу дәрежесі артады да, ал ток бойынша шығым 0.75 моль/л концентрацияға дейін жоғарылайды (7.15-сурет). Біздің ойымызша, ол сілтінің диссоциациялануының максимальды дәрежесімен және гидроксид-иондарының активтілігінің артуымен байланысты, яғни осы көрсетілген аумақтарда электролит концентрациясының электр өткізгіштігі

де жоғарылайды, сөйтіп, фосфин газының тотығуының жылдамдығына оң ықпалын тигізеді [264,265].

Түйіршікті электродтардың барлық көлемінде зарядталған бөлшектер болады, осыған орай, осы электродтардың биіктігі де тотығу процесіне үлкен әсерін тигізеді, сондықтан фосфиннің тотығуына электрод қабаты қалыңдығының әсері 8 см-ге дейінгі биіктіктерде қарастырылды. Электрод қабаты ұлғайған сайын, фосфиннің тотығу дәрежесі (63.9%) де, ток бойынша шығым (17.2%) да өсіп отыр. Біздің ойымызша, электродтар үш өлшемдік жүйеден тұратындықтан, электродтардың беттік аудандары ұлғаюы нәтижесінде электрохимиялық процестер барлық электродтар көлемінің кеңістігіне таралып, тотығу процесі интенсификацияланады.

Сонымен, фосфиннің қышқыл, бейтарап және сілтілі ерітінділерде, электрохимиялық әдіспен тотығу процесі алғаш рет зерттелді. Фосфин газының анодты тотығуына негізгі электрохимиялық параметрлердің әсерлері қарастырылып, электролиздің оптимальды жағдайлары қалыптастырылды. Алынған зерттеу нәтижелері, фосфин газының сілтілі ерітінділерде жоғары дәрежеде тотығатындығын көрсетті.



Сурет 7.15- Калий гидроксиді ерітіндісі концентрациясының, фосфиннің тотығу дәрежесіне (1) және тотығуының ток бойынша шығымна (2) әсері:  $i$  - 400 А/м<sup>2</sup>,  $V(\text{PH}_3)$  - 300 мл,  $\tau$  - 1 сағ.,  $\delta$  - 5 см

Осыған орай, фосфиннің сілтілі ерітінділерде анодты тотығуы келесі реакциялар бойынша жүреді деп жорамалдаймыз:



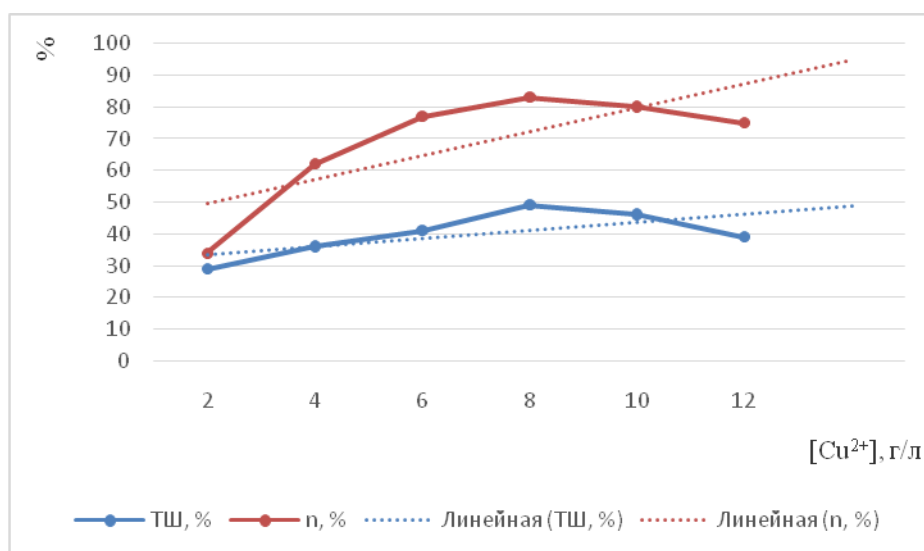
Қорыта айтқанда, құрамында фосфин бар өндіріс газдарын, бірнеше электролизер арқылы өткізіп, улы газдың тотығу дәрежесін 100%-ке жақындатуға болатындығын эксперименттер нәтижесі дәлелдеп отыр.

#### 7.4 Фосфиннің электрохимиялық тотығуына ерітінді құрамындағы мыс (II) иондарының әсері

Фосфиннің анодты тотығуына екі валентті мыс иондарының әсері де зерттелген. Екі валентті мыс иондарының қатысуымен түйіршікті графит электродтарындағы фосфиннің электрохимиялық тотығуының оңтайлы шарттары анықталды және тотығу дәрежесі 83%, ток тиімділігі 49% [74].

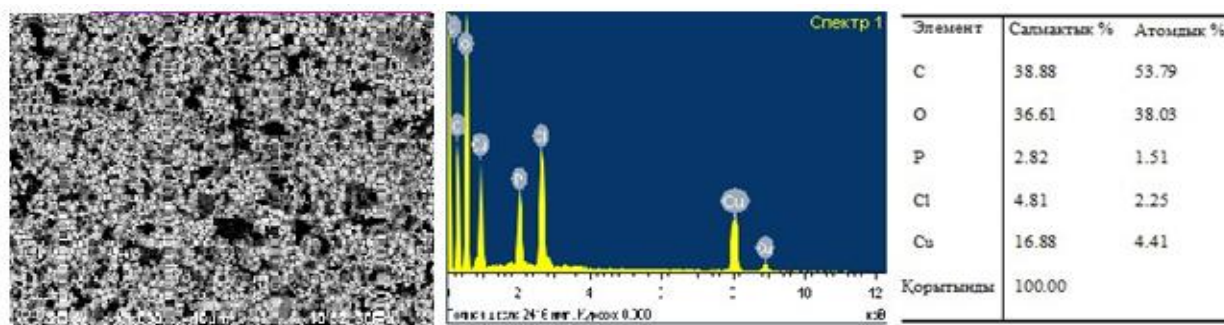
Біздің зерттеулерімізде екі валентті мыс иондары концентрациясының фосфиннің тотығу процесіне әсері зерттелді. Құрамында 10 г/л мыс (II) иондары бар күкірт қышқылы ерітіндісінен фосфинді өткізгенде 5-реакцияға сәйкес фосфиннің 22% ғана тұнбаға түсетіні анықталды. Осыған байланысты фосфиннің мыс (II) иондарының қатысуымен оны анодты поляризацияланған түйіршікті графит электродтары арқылы өткізу арқылы тотығуын қарастырдық [239].

Мыс (II) иондары қатысында фосфиннің тотығу жылдамдығы күрт артады. Зерттеу нәтижелері 7.16-суретте көрсетілген.



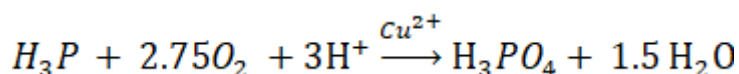
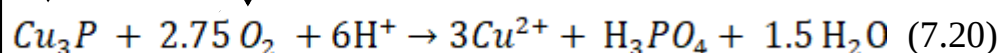
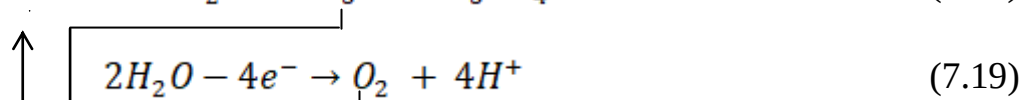
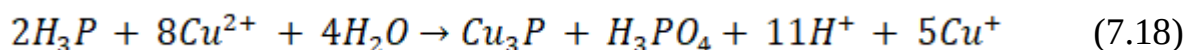
Сурет 7.16 - Мыс (II) иондары концентрациясының фосфиннің анодты тотығуының ток бойынша шығымына (ТШ) және тотығу дәрежесіне (n) әсері

Электролиз нәтижесінде түйіршікті электродтың бетінде және электролите қалыңдығы 3,5-4,5 мкм мыс қабаты алынды. Алынған өнімнің элементтік құрамын, пайыздық және салмақ көрсеткіштерін талдау үшін сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) пайдаланылды. SEM талдау нәтижелері 7.17-суретте берілген.

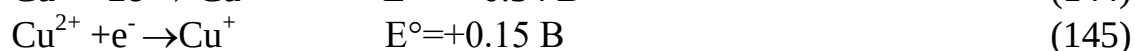


Сурет 7.17 - Алынған мыс фосфидінің спектрлері және элементтік құрамы

Фосфиннің анодты тотығу процесіне мыс (II) иондарының әсерін былай түсіндіруге болады: графит электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі анодты поляризациясы кезінде оттегі бөлінеді (7.19 - реакция). Анодта бөлінген активті оттегі 7.18 – реакция нәтижесінде түзілген мыс фосфидімен әрекеттеседі де, фосфор қышқылы мен мыс (II) иондары түзіледі (7.20-реакция). Соңғы реакция нәтижесінде түзілген мыс (II) иондары электролизерден өтіп жатқан фосфинмен әрекеттеседі де, ол 7.18-реакция бойынша ерітінді арқылы өтіп, металл фосфидтері мен фосфор қышқылын түзеді. Одан ары, түзілген мыс фосфиді активті оттегімен әрекеттеседі және 7.20-реакцияға сәйкес қайтадан мыс (II) иондары түзіледі. Сонымен, фосфиннің электрохимиялық тотығуы кезінде мыс (II) иондары катализатор рөлін атқарады деп болжауға болады:



Айта кету керек, электрод кеңістігі бөлінбейді, сондықтан мыс (II) иондарының тотықсыздануы катодта (144-146) реакцияларға сәйкес жүреді:



Одан ары, купроиондардың концентрациясы төмендейді де, фосфиннің тотығу дәрежесінің төмендеуіне әкеледі. Осыған байланысты МА-40 анион алмасу мембранасы арқылы электродтық кеңістіктерін бөлу арқылы кейінгі тәжірибелер жүргізілді. Осылайша, жүргізілген зерттеулердің нәтижелері

фосфиннің тотығу дәрежесіне екі валентті мыс иондары айтарлықтай әсер ететінін көрсетті.

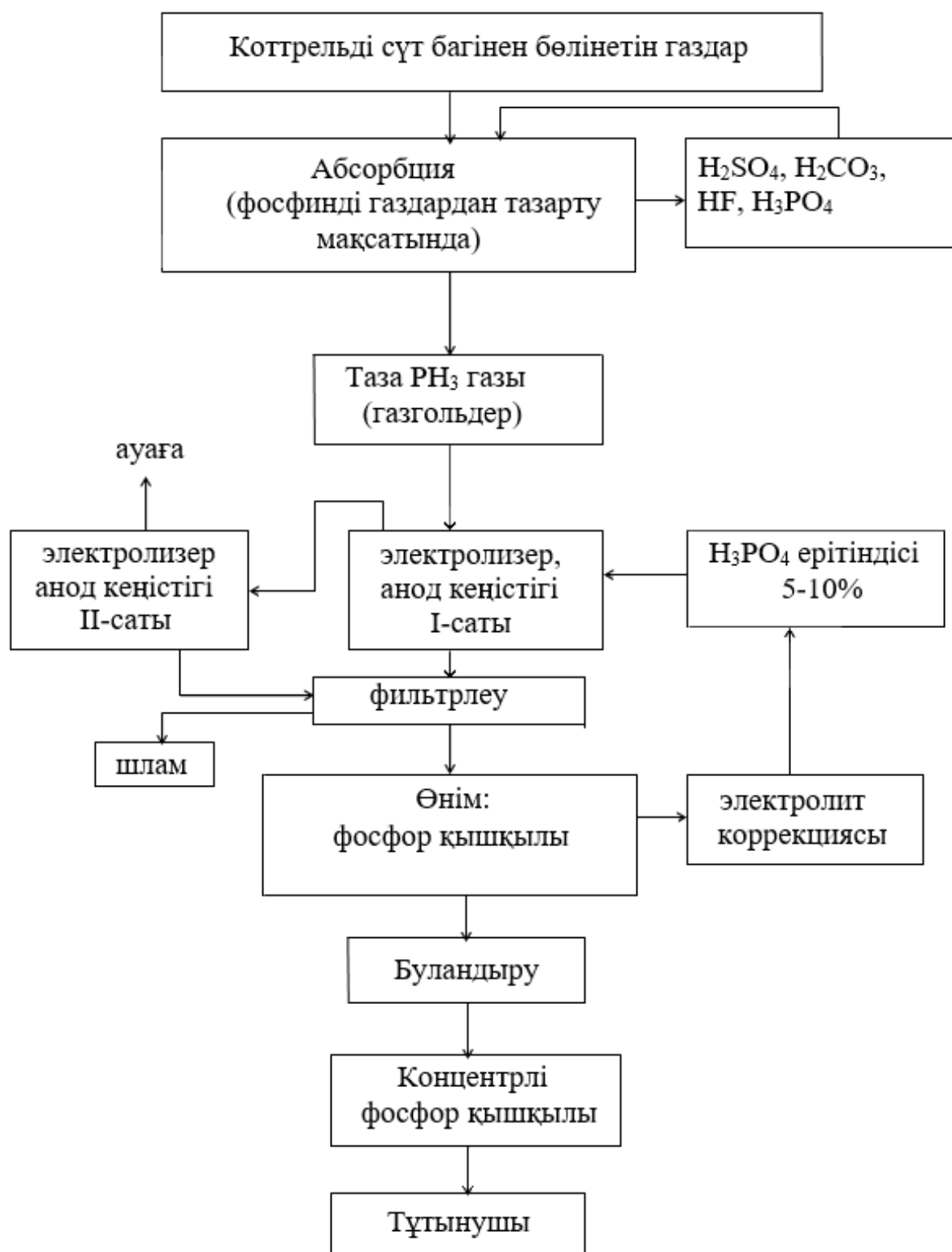
#### **7.4.1 Құрамында фосфині бар газдарды залалсыздандырудың принципиялды технологиялық схемасы**

Жоғарыда келтірілген эксперимент нәтижелері, фосфин газын түйіршікті электродтарда, жоғары дәрежеде тотығатындығын көрсетті. Сол себептен, жан-жақты жүргізілген зерттеулер нәтижесінде, фосфинді электрохимиялық жолмен тотықтырып залалсыздандырудың принципиялды схемасын ұсынуға болатындығы көрініп тұр (7.18-сурет).

Фосфин газын түйіршікті электродтарда анодты поляризациялағанда, ең жоғарғы тотығу дәрежесі мен ток бойынша шығым, фосфор қышқылы ерітіндісінде  $900-1000 \text{ A/m}^2$  ток тығыздықтарында,  $0.75-1.0$  моль/л фосфор қышқылы ерітіндісінің концентрациясында,  $6-8$  см түйіршікті графит электроды қабаты қалыңдықтарында байқалды. Электролизер 7.18-суретте көрсетілгендей етіп жасалынған, яғни анодты кеңістікте токбергіш бетіне графит материалынан жасалынған түйіршікті электродтар салынады. Фосфин газы, белгілі бір жылдамдықпен түйіршікті электрод қабаты арқылы өткізіледі.

Фосфинді басқа газдардан тазарту мақсатында, оны коттрельді сүттен ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , т.б.) абсорбциялайды. Одан ары тазартқан фосфин газы, бір-біріне тізбектей жалғанған екі электролизерге жіберіледі. Электролизер шыныдан, пластмассада немесе электролизге төзімді материалдардан жасалады.

Электролиз процесі кезінде фосфин газы тотығады да, ал тотығып үлгермеген газ электролизердің келесі сатысына жіберіледі. Одан ары алынған өнім – фосфор қышқылы фильтрленеді, қажетті концентрацияға дейін буландырылып, тұтынушыға ұсынылады.



Сурет 7.18 – Құрамында фосфині бар газдарды залалсыздандырудың  
принципиальды схемасы

## 8 ТЕРМИЯЛЫҚ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫН, ФОСФОРДЫҢ ТОЛЫҚ ТОТЫҚПАҒАН ҚОСЫЛЫСТАРЫНАН ТАЗARTУ

Термиялық фосфор қышқылы (ТФҚ) – ақ фосфордың тотығуы және одан ары фосфор оксидтерінің гидролизі нәтижесінде алынатын маңызды өнеркәсіптік өнім. Өндіріс процесінде шламдар — құрамында ерімейтін фосфор қосылыстары, сондай-ақ кальций, темір, алюминий және басқа металдардың қоспалары бар қатты және коллоидты суспензиялар алынады [267, 268]. Бұл шламдар фосфор қышқылының сапасын төмендетіп, кейіннен пайдалануды қиындатады.

Әлем практикасында қазіргі уақытта ортофосфор қышқылының екі түрі шығарылады: экстракциялық фосфор қышқылы (ЭФҚ) және термиялық фосфор қышқылы (ТФҚ).

Фосфор қышқылының 90%-дан астамы фосфатты тыңайтқыштар өндірісінде қолданылады. ЭФҚ тек құрамында  $P_2O_5$  мөлшері кем дегенде 30% құрайтын жоғары сапалы фосфат шикізатынан өндірілгеніне қарамастан, оның сапасы ТФҚ -нан төмен болады және экстракциялық қышқыл құнының төмен болуына байланысты ол тыңайтқыш өндірісінің негізгі шикізаты болып табылады.

Термиялық фосфор қышқылының құнының жоғары болуы, өндіріс кезіндегі энергияның жоғары шығынымен, фосфатты шикізатты даярлаудың күрделі схемасымен және сары фосфордың конденсациялау, тұндыру, сақтау кезінде айтарлықтай жоғалуына байланысты. Дегенмен, термиялық фосфор қышқылының өзіндік құнын айтарлықтай төмендету мүмкіндігі бар, бұл оны экстракциялық фосфор қышқылымен бәсекеге қабілетті етеді.

Термиялық шламды фосфор қышқылы құрамына, өндіру сатысына байланысты 23-тен 33%-ке дейін  $P_2O_5$  (шамамен 32-46%  $H_3PO_4$ ) кіреді, бірақ одан да көп концентрацияланған түрлері болады. Қышқылды одан ары концентрацияланғанда құрамында 54-62%  $P_2O_5$  (75-85%  $H_3PO_4$ ) болатын тауарлық қышқыл алынады.

Термиялық шламды фосфор қышқылына тазарту, өндірісті жоғары сапалы фосфор қышқылымен қамтамасыз етудің және экологиялық стандарттарды сақтаудың маңызды міндеті болып табылады.

Авторлар еңбектерінде [269,270] флотация әдісі темір және алюминий қоспаларының құрамын азайта отырып, термиялық фосфор қышқылынан ұсақ шлам бөлшектерін тиімді кетіре алатындығын көрсеткен. Флотацияның селективтілігін арттыру үшін әртүрлі беттік белсенді заттар мен реагенттер қолданылады. Термиялық фосфор қышқылын тазарту үшін химиялық тұндыру әдістері қолданылады, соның ішінде қоспалар мен коллоидтық бөлшектердің агрегациясын және тұнбасын тудыратын реагенттерді (мысалы, темір сульфаты, әк, полиэлектролиттер) қосу [271,272]. Одан ары сүзу процесі түзілген тұнбаларды бөлуге мүмкіндік береді. Авторлар [273] реагенттер мен өңдеу шарттарын оңтайлы таңдау тазарту тиімділігіне айтарлықтай әсер ететінін көрсетті. Авторлар [274] термиялық фосфор

қышқылынан металдардың еріген иондарын жою үшін ион алмастырғыш шайырлар мен сорбенттерді пайдаланады. Олар металл оксидтеріне негізделген арнайы сорбенттерді қолдану,  $\text{Fe}^{3+}$  және  $\text{Al}^{3+}$  мөлшерін талап етілетін нормаларға дейін тиімді төмендететінін атап өтеді. Белсендірілген көмір және модификацияланған материалдарды қолданатын сорбциялық тазарту әдістері де перспективті [275]. Фосфор қышқылының және судың кристалдануының негізгі принциптері [276] зерттелген. Автор қоспалардың 95%-дан астамын (шикізаттағы 100 ppm темір негізінде) кристалдану және жуу арқылы жоюға болады деп есептейді.

Тазартудың жоғарыда аталған әртүрлі әдістері: флотация, тұндыру, ион алмасу, сорбентті пайдалану және химиялық тотықтыру әдістері қоспаларды тиімді түрде жоюға және соңғы өнімнің сапасын жақсартуға мүмкіндік береді. Дегенмен, тазарту процестерін одан әрі жетілдіру үшін жаңа технологиялар мен материалдарды әзірлеу бойынша үздіксіз зерттеулерді талап етеді.

Өнеркәсіптерде бейорганикалық заттарды алу тәсілдерінің бірі электрохимиялық тәсілдер болып табылатындығы белгілі. Электрохимиялық тәсілдердің химиялық тәсілдермен салытырғанда ерекшеліктері мен өзгешеліктері бар. Әдетте химиялық тәсілдермен алу мүмкін болмайтын бірқатар өнімдерді алуда, тазалығы жоғары әртүрлі заттар, натрий гидроксиді, хлор, сілтілік және сілтілік жер металдар, алюминий және асқын тотықты қосылыстарды алуда орны ерекше. Бұл әдіс көпшілік жағдайларда қарапайым және арзан болып табылады. Электрохимиялық технологияның мүмкіндіктерінің арқасында заманауи өндірістің арнайы саласы – электрохимиялық өндіріс қалыптасты, оның негізгі мақсаты - халық шаруашылығын бағалы бейорганикалық өнімдермен (сілтілік металдардың гидроксидтері, дезинфицирлеуші ерітінділер, бейорганикалық тотықтырғыштар), тазалығы өте жоғары металдармен, химиялық ток көздерімен қамтамасыз ету болып табылады.

Қазіргі таңда фосфордың тотығу дәрежесі төменгі оттекті қышқылдарының электрохимиялық қасиеттерін зерттеу, теориялық және практикалық жағынан қызығушылық туғызып отыр. Фосфорлы қышқылдың және фосфиттердің анодты тотығуы [236] еңбектерде зерттелген. Негізінен, зерттеу жұмыстарының басым көпшілігі вольтамперлік өлшеу арқылы жүргізілген.

Келесі бір еңбекте [12], платина, графит, қорғасын анодтарында фосфорлы қышқылдың тотығу толқыны оттегінің бөліну потенциалына дейін байқалмайтындығы атап өтілген. Авторлар ерітіндіге калий иодидін қосқанда, ток бойынша шығымды 66 %-ке дейін жоғарылайтындығын анықтады. С.Трасатти және А. Альберти [19], фосфорлы қышқылдың тотығуы оның екі таутомерлі формада болуымен (активті және активті емес) және анод бетінің каталиттік қасиетімен байланысты деген қорытындыға келді. Соңғысы, каталиттік дегидрлеу стадиясын мына механизм бойынша өтуімен түсіндіріледі:

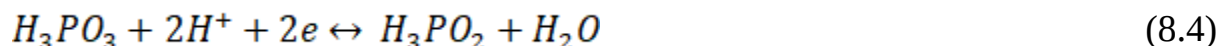


Осы авторлар, фосфорлылау қышқыл да, фосфорлы қышқыл сияқты тотығады деген пікір айтты. Бұл пікірді бірқатар авторлар да қолдады [5].

Томилов А.П. өзінің қызметкерлерімен фосфорлы қышқылдың анодты тотығуын және оның негізінде электрохимиялық синтездерді зерттеген [26]. Авторлардың зерттеулері бойынша, бос фосфорлы қышқыл 0,5N күкірт қышқылы ерітіндісінде палладий электродында +0,52 В (салыстырмалы қаныққан каломель электроды) анық көрінетін тотығу толқынын береді. Осы жағдайларда фосфорлы қышқылдың тотығуы каталиттік дегидрлеу механизмі бойынша жүреді делінген. Фосфорлы қышқылдың тотығу өнімі – ортофосфор қышқылы. Платина электродында сілтілі ортада тотығу ~40% ток бойынша шығыммен өтеді. Ерітіндіге калий иодидін қосу, ортофосфор қышқылының шығымын 66%-ға дейін арттырады. Графит анодында 0,5 N тұз қышқылы қатысында фосфорлы қышқыл жеткілікті тиімді жүреді, бірақ электр тогының теориялық мөлшерінен 180% ток өтуін талап етеді, бұл кезде фосфорлы қышқыл толықтай дерлік тотығады (97%). Сілтілі ерітінділерде тотығу процесі никель электродында да тиімді жүреді, бірақ динатрийфосфит пен күйдіргіш натрдың арасында белгілі бір қатынас болу қажет және оңтайлы қатынас динатрийфосфит: натрий гидроксиді=1,6:1,0 ток бойынша шығым 43% кезінде тотығу дәрежесі 99% жетуге мүмкіндік береді. Процесті диафрагмалық электролизерде жүргізуге болады, себеі тотықсызданыға жұмсалатын шығын 1-3%-дан аспайды.

Фосфорлы қышқылдың натрийлі тұздары полярографиялық активті болып табылады. Мысалы, бір орын басқан натрий фосфиті  $E_{1/2} = -0,605\text{В}$  ( $n=0,4$ ) тотықсыздану толқынына, ал екі орын басқан фосфит -  $E_{1/2} = -0,42\text{В}$  ( $n=0,7$ ) тотықсыздану толқынына ие.

Фосфорлы қышқылдың сулы ерітінділерде электрохимиялық тотықсыздануының өнімі – фосфонисті қышқыл болып табылады.

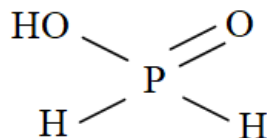


Сондай-ақ, фосфорлы қышқылдың толық емес эфирлері негізіндегі электрохимиялық синтез жеке зерттелген.

Сонымен, төменгі фосфор қосылыстарын электрохимиялық тотықтырып зерттеудің практикалық маңызы зор, өйткені фосфордың толық тотықпаған формаларының тотығуы термиялық шламды фосфор қышқылын тазарту мәселесін шешеді.

## 8.1 Фосфорлылау қышқылдың физика-химиялық қасиеттері

Фосфорлылау қышқыл, тетраэдрлік және фосфинатты, яғни фосформен сутегінің екі атомымен тікелей байланысқан формада болады:



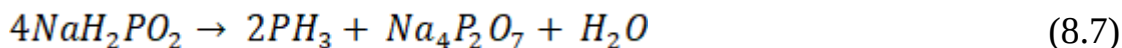
Аммоний гипофосфитін рентгенографиялық әдіспен зерттеу арқылы гипофосфит-ионының құрылымы анықталған [7]: фосфор тетраэдрдің ортасында орналасқан, Р-О және Р-Н арақашықтығы оларға сәйкес 1.51 және 1.5 А құрайды; О-Р-О және Н-Р-Н валентті бұрыштары  $120^{\circ}$  және  $92^{\circ}$  тең [6].

Таза фосфорлылау қышқыл  $H(O_2PH_2)$  түссіз кристалдар, балқу температурасы  $26.5^{\circ}C$ , балқу жылуы 2.4 ккал/моль құрайды, осы қышқыл кристалдарының судағы еру жылуы шамамен 0.18 ккал/моль [280].

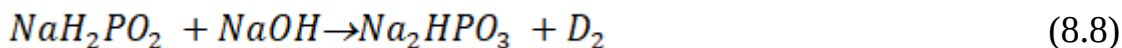
Фосфорлылау қышқыл - бір негізді күшті қышқыл. Ол тұздардың тек бір сериясын түзеді, яғни металл ионымен тек бір сутегі атомы байланысады,  $130^{\circ}C$ - тан жоғары температурада фосфинге, фосфорлы және фосфор қышқылдарына және ыдырайды:



Гипофосфиттердің көпшілігі суда жақсы ериді және бұл ерітінділер ауада тотықпайды. Қатты тұздарын қыздырғанда фосфин түзіледі (оны өзіне тән иісі арқылы білуге болады). Мысалы:

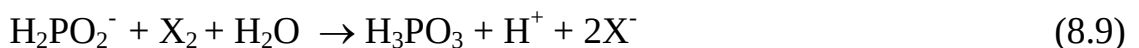


Гипофосфиттерді 20%-тік NaOH ерітіндісімен қайнатқанда фосфит және сутегі түзіледі [280]:



Авторлардың мәлімдеуінше [281-283], гипофосфиттер нейтрал ортада катализаторлар (қарайтылған платина, мыс) қатысында сутегі бөле отырып ыдырайды.

Гипофосфит-ионының тотығуына әртүрлі тотықтырғыштармен [283-285] әсер ету арқылы зерттелген бірқатар жұмыстар белгілі. [283] жұмыста, гипофосфиттердің галогендермен тотығу механизмі көрсетілген, оны келесі теңдеулермен жазуға болады:



Фосфорлылау қышқылдың тотығу жылдамдығы, активті емес формасының  $(\text{H}_3\text{PO}_2)_\text{I}$  активті формасына  $(\text{H}_3\text{PO}_2)_\text{II}$  өтуімен анықталады. Екі форманың тепе-теңдік константасы жуық шамамен  $10^{-12}$  құрайды.

Әдеби деректерде [285], гипофосфит-ионының броматтармен және хлораттармен реакциясы зерттелген. Гипофосфит-ионының тотығуымен қатар, оның тотықсыздандырғыш қасиеті де бірқатар жұмыстарда [286,287] қарастырылған.

Т.Д.Вербицкая және Н.К.Романова [288] фосфат-ионы қатысында гипофосфит және фосфиттерді анықтау үшін тәжірибелер жүргізді. Гипофосфиттің тотығуы үшвалентті темір иондарымен келесі реакция бойынша жүреді:



Фосфорлылау қышқылдың күкірт диоксидін күкіртке дейін тотықсыздандыратындығы және Pt, Au, Ag, Hg және Bi-ты олардың тұздарының сулы ерітінділерінен металл түрінде тұнбаға түсіретіндігі көрсетілген [6]. Гипофосфиттер Cu (II) тұздарын Cu (I) дейін, бихроматтарды Cr (III) тұздарына дейін тотықсыздандырады.

**Гипофосфиттердің қолданылуы.** Гипофосфиттер тотықсыздандырғыш ретінде зерттеушілердің назарын ерекше аудартып отыр. Оның экономикалық тұрғыдан анағұрлым маңыздылығы - гипофосфиттерді металдардың беттік қабатын өндеуге қолдану болып табылады. Осы әдіс екінші дүниежүзілік соғыстан кейін АҚШ-та ұсынылған болатын, кейіннен теориялық жағынан зерттеліп, толықтырылып жетілдірілді. Мына [289,290] еңбектерде бұйымдарды гальваностатикалық әдіспен қаптауға гипофосфиттерді қолдануға болатындығы көрсетілген.

Гипофосфиттердің тотықсыздандырғыштық қасиеті қопарғыш заттар жасау өндірісінде және аналитикалық химияда кейбір металдарды тұндыруға қолдануға мүмкіндік береді.

Гипофосфиттерді полимерлі металдар өнеркәсібінде стабилизатор (тұрақтандырғыш) ретінде қолдануға болады.

Гипофосфиттердің аналитикалық (қолданбалы) химияда кең қолданылуына қарамастан, термохимиялық және термодинамикалық сипаттамалары аз зерттелген.

## 8.2 Натрий гипофосфитінің электрохимиялық қасиетін

## поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттеу

Гипофосфит-ионының сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиеті циклді және анодты потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді. Гипофосфит – ионының доноры ретінде натрий гипофосфиті алынды.

Гипофосфит-ионының электрохимиялық қасиетін зерттеу СВА-1БМ потенциостатында, вольтамперметрлік әдіс бойынша жүргізілді.

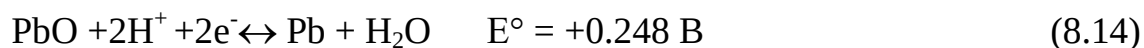
Анодты поляризациялау кезінде гипофосфит-ионының тотығуына электрод материалының әсерін зерттеу мақсатында, зерттелетін ерітінді ортасына тәуелді қорғасын, платина, темір, никель, графит материалдарынан жасалған электрод материалдары қолданылды.

8.1 - суретте (1-қисық), 71 г/л натрий сульфаты ерітіндісіндегі қорғасын электродының анод-катодты циклді поляризациялық қисығы келтірілген.

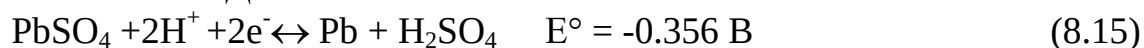
Қорғасынның фонды натрий сульфаты ерітіндісіндегі анодты поляризациялық қисығында екі валентті қорғасын иондарының пайда болуымен байланысты ток максимумы байқалады. Пайда болған  $Pb^{2+}$  иондары  $OH^-$  иондарымен байланысып, электрод бетінде қорғасын (II) гидроксидінің жұқа қабаты түзіледі. Оттегінің бөліну потенциалына дейін, төртвалентті қорғасын гидроксидінің түзілу толқыны байқалады. Бұл қосылыстың түзілуін, электрод бетіндегі осы потенциалда байқалатын қоңыр түсті пленканың пайда болуы дәлелдей түседі.

Полярограмманың анодтан катодтық потенциалдар аумағына бағытталған циклдық өзгерісінде, анодтық поляризация кезінде түзілген қорғасын қос тотығының тотықсыздану максимумы тоғы байқалады. Одан ары сутегінің бөліну потенциалдар аумағына таяу потенциалдар мәнінде, қорғасын (II) оксиді және гидроксидінің металдық күйге дейін тотықсыздануы орын алады. Бұл реакциялардың жүруі полярограммада ток максимумдары арқылы айқын байқалады.

Гиббс энергиясы [291] арқылы есептелген стандартты потенциал ( $E^\circ$ ) мәндерін қарастыра отырып:



$$\Delta G = -48.73 \text{ кДж/моль}$$

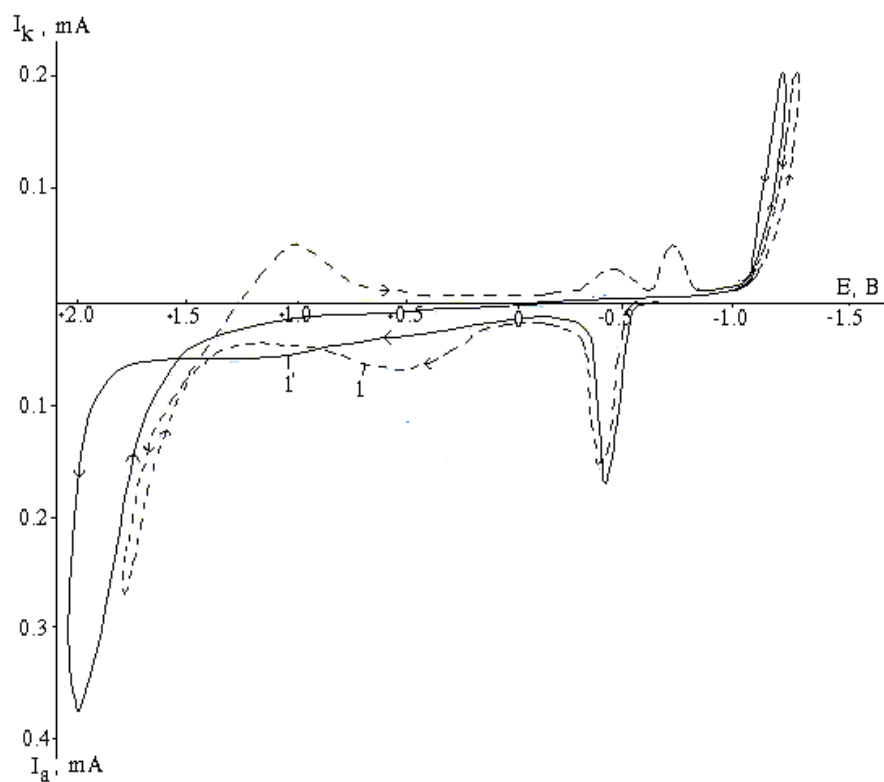


$$\Delta G = 69.68 \text{ кДж/моль}$$

бірінші катодтық максимум, қорғасын (II) оксидінің тотықсыздану (172)-реакциясына тәуелді болса, ал екіншісі- металл сульфатына байланысты деп жорамалдауға болады [292].

Фонды ерітіндіге гипофосфит- ионын қосқанда (8.1-сурет, 2-қисық), қорғасын электродының поляризациялық қисығында анодтық аумағындағы бұрынғы көрінген толқындар тіркеледі, сондай-ақ, оттегінің бөліну потенциалы анағұрлым оң бағытқа, шамамен +1.8...+2.0 В потенциалдарға

дейін жылжиды. Бұл, гипофосфит-ионының электрод бетінде біртіндеп спецификалық адсорбциялануымен, сондай-ақ, құрамы бойынша өзгешеленетін жаңа тотық қабаттарының түзілуімен байланысты деп жорамалдауға мүмкіндік береді.



1 - фон-  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$  - 71 г/л;  $1^1$  - 71 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 30 г/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$

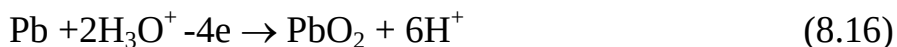
Сурет 8.1 - Натрий сульфаты ерітіндісінде, қорғасын электродындағы гипофосфит- ионының анод - катод бағытындағы поляризациялық қисығы

Айта кететін жайт, 8.1-суреттен көрініп тұрғандай, потенциалдың катодты бағытында сутегінің разрядталуына дейін анодта түзілген қорғасын қосылыстарының тотықсыздануына байланысты толқындар өте нашар байқалады. Бұл, гипофосфит-ионының электрод бетінде біртіндеп спецификалық адсорбциялануымен, сондай-ақ, құрамы бойынша өзгешеленетін жаңа тотық қабаттарының түзілуімен байланысты деп жорамалдауға мүмкіндік береді.

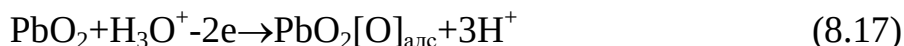
Айта кететін жайт, 8.1-суреттен көрініп тұрғандай, потенциалдың катодты бағытында сутегінің разрядталуына дейін анодта түзілген қорғасын қосылыстарының тотықсыздануына байланысты толқындар өте нашар байқалады.

Гипофосфит-ионының натрий сульфаты ерітіндісінде, қорғасын электродында оттегінің бөліну потенциалы кезінде белгілі жылдамдықпен тотығатындығы байқалды; гипофосфит-ионының тотығуы, қорғасын

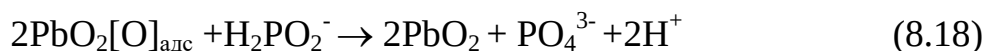
анодының поляризациясы кезінде түзілген  $\text{PbO}_2$  қабатының бетінде адсорбцияланған оттегінің есебінен жүреді деп жорамалдауға болады [293]. Осыған байланысты гипофосфит- ионының тотығуын келесі (8.16-8.18) – теңдеулермен жазуға болады:



Содан кейін түзілген оксидтік қабаттар анодта бөлініп жатқан атом күйіндегі оттекті өз бетіне адсорбциялайды:



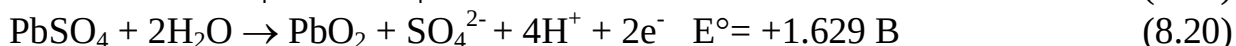
Адсорбцияланған атом күйдегі оттегі күшті тотықтырғыш ретінде ерітіндідегі гипофосфит- ионын активті түрде тотықтырады:



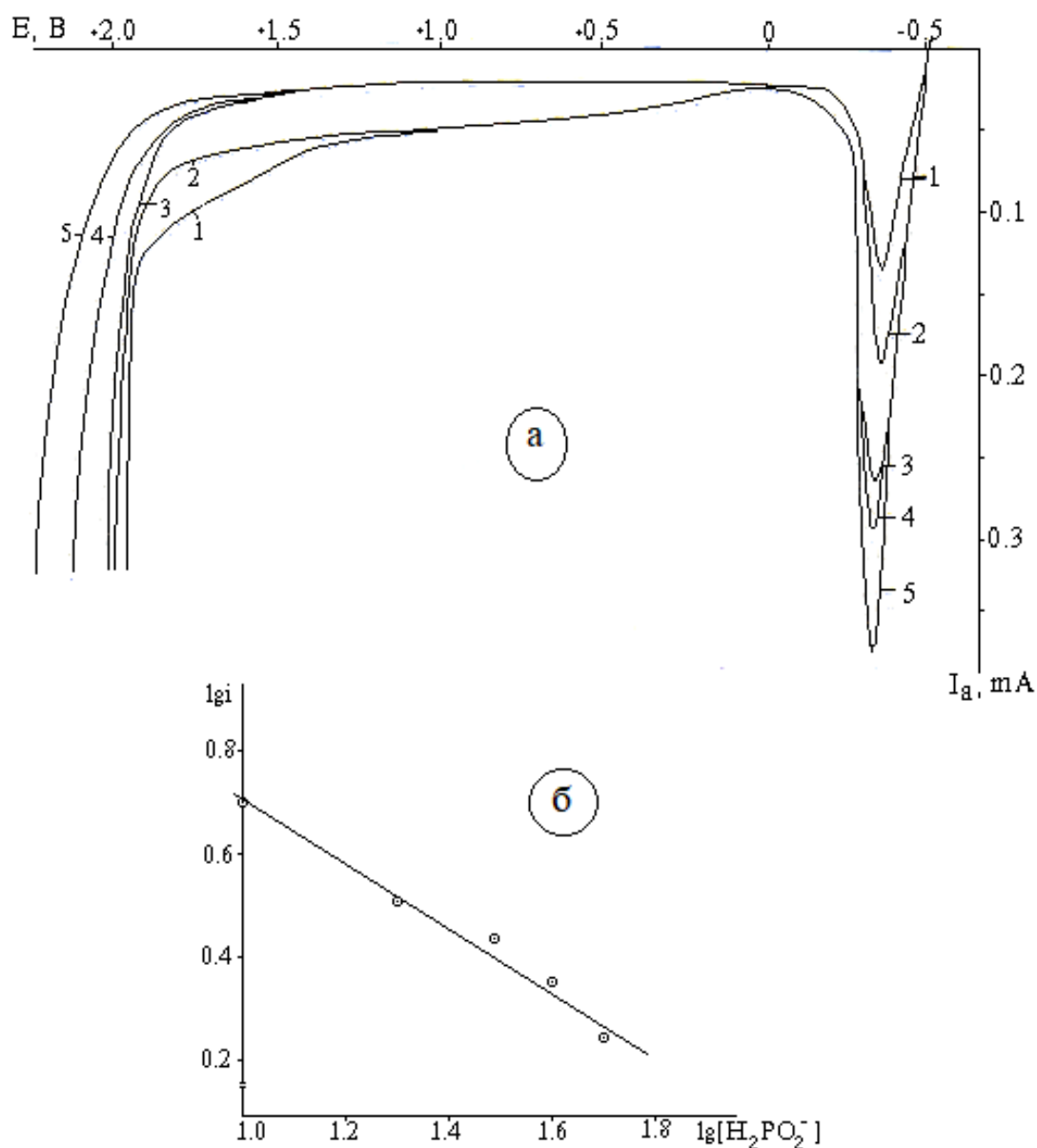
Тәжірибе нәтижелерінен белгілі болғандай, ерітіндідегі гипофосфит-ионының концентрациясын ұлғайтқан сайын, эквивалентті  $\text{Pb}^{2+}$  иондарының пайда болу толқынының биіктігі артады, ал оттегінің бөліну потенциалы оң бағытқа жылжиды (8.2-сурет). Демек, гипофосфит-ионының тотығу реакциясының жылдамдығы оның концентрациясына тәуелді. Расында да, тәжірибе мәліметтері негізінде  $\lg [\text{H}_2\text{PO}_2^-] - \lg i$  координатасында түсірілген тәуелділік түзу сызықты. Осы тәуелділік бойынша есептелген реакция реті 0.59 шамасын құрайды.

Гипофосфит-ионының тотығуына натрий сульфатының концентрациясының кері әсер ететіндігі поляризациялық қисықтардан көрініп тұр (8.3-сурет). Яғни, натрий сульфатының концентрациясының өсуімен, гипофосфит-ионының қатысында, екі валентті  $\text{Pb}^{2+}$  пайда болу толқынының биіктігі пропорциональды түрде төмендеп отыр. Бұл заңды құбылыс. Гипофосфит-ионының тотығуының жылдамдығы жоғары және ол электрод бетінде, оның диффузиялану жылдамдығымен шектеледі.

Сондықтан, натрий сульфатының концентрациясын жоғарылатқан сайын, ерігіштік көбейтіндісінің мәні төмен қорғасын сульфаты ( $E_K(\text{PbSO}_4) = 2 \cdot 10^{-8}$ ) өте тығыз қабат түрінде электрод бетінде түзіліп, тізбектен өтетін ток күшінің мәнін төмендетеді:

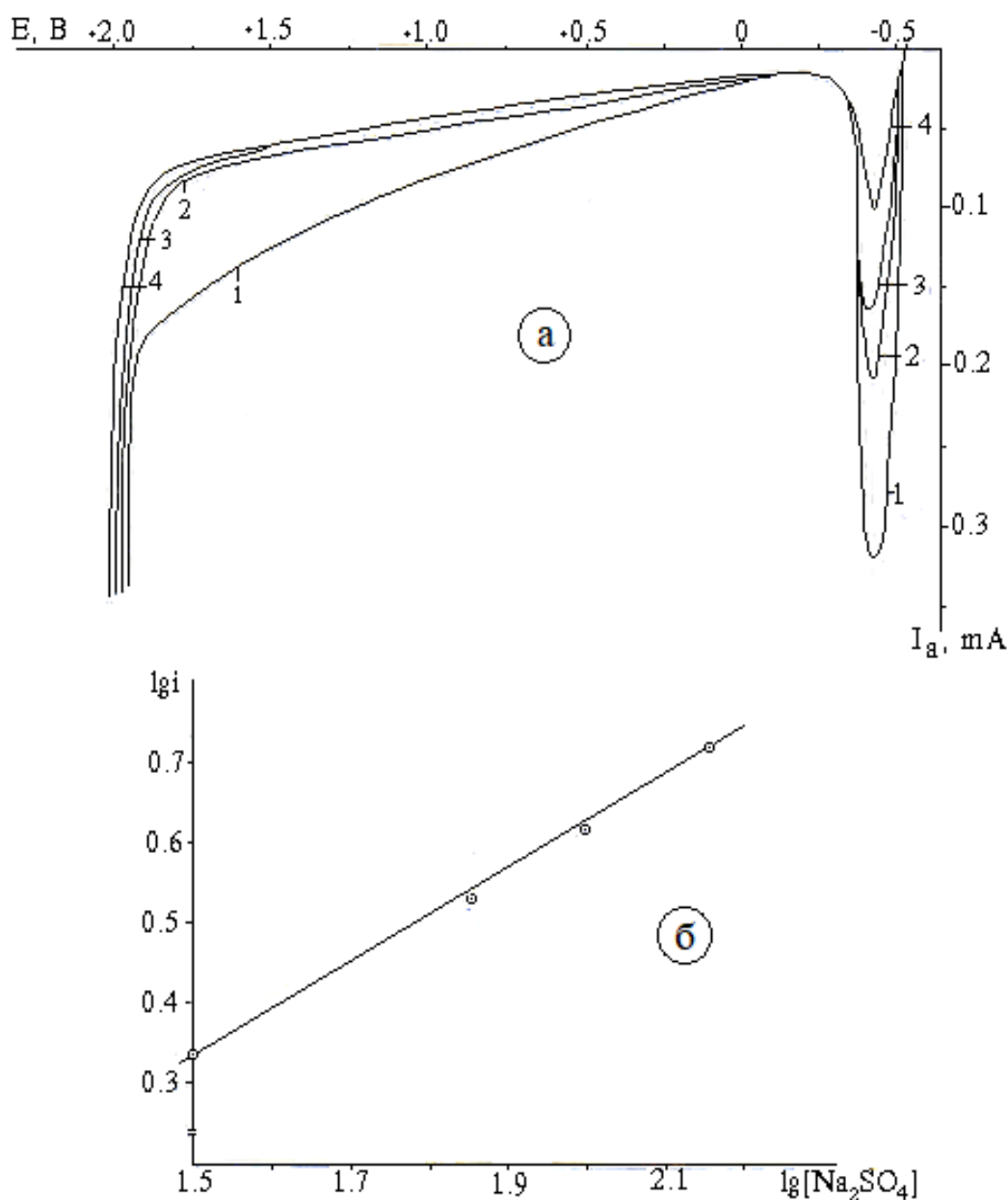


және оттегінің бөліну аса кернеулігін жоғарылатады.



Гипофосфит- ионының концентрациялары (г/л):  
1 - 10, 2 - 20, 3 - 30, 4 - 40, 5 - 50;

Сурет 8.2 - Натрий сульфаты ерітіндісінде (71 г/л), қорғасын электродындағы, гипофосфит- ионының концентрациясына байланысты анодты поляризациялық қисықтар (а) және  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  ионының концентрациясына шектелген ток биіктігінің логарифмдік ( $\lg i$ ) (б) тәуелділігі



Натрий сульфатының ерітіндісінің концентрациялары (г/л):  
1- 35.5, 2- 71, 3- 104.5, 4- 140;

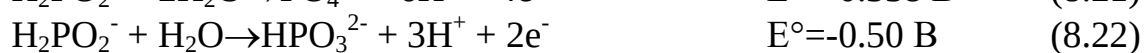
Сурет 8.3 - Натрий гипофосфиті ерітіндісінде (30 г/л), натрий сульфатының ерітіндісінің әртүрлі концентрацияларында, қорғасын электродының анодтық поляризациялық қисығы (а) және  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрациясына шектелген ток биіктігінің логарифмдік (б) тәуелділігі

Зерттеліп отырған процеске, натрий сульфаты ерітіндісінде, электрод материалының әсерін анықтау мақсатында графит және платина электродтарында поляризациялық қисықтар түсірілді.

Құрамында 30 г/л гипофосфит-ионы бар 71 г/л натрий сульфаты

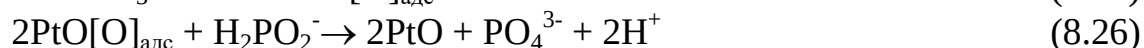
ерітіндісіндегі графит электродының анодтық поляризациялық қисығында, фонды қисықпен салыстырғанда (8.4- сурет, 1- қисық) өзінің сипатын өзгертпей, тек оттегінің бөлінуі оңға жылжып, оттегінің бөліну аса кернеулігі артады (8.4 - сурет, 1<sup>1</sup>- қисық).

Натрий сульфаты ерітіндісінде, платина электродының поляризациялық қисығында, фонды ерітіндіде тек оттегінің бөлінуі байқалады (8.4-сурет, 2-қисық). Ерітіндіге гипофосфит-иондарын қосатын болсақ, анодтық поляризациялық қисықтан гипофосфит -ионының фосфат-иондарына дейін тотығу тогының максимумы айқын көрінеді (8.4-сурет, 2<sup>1</sup>- қисық). Гипофосфит-ионының электрод бетінде тотығуы кезінде мына электрохимиялық реакциялардың жүруі мүмкін:



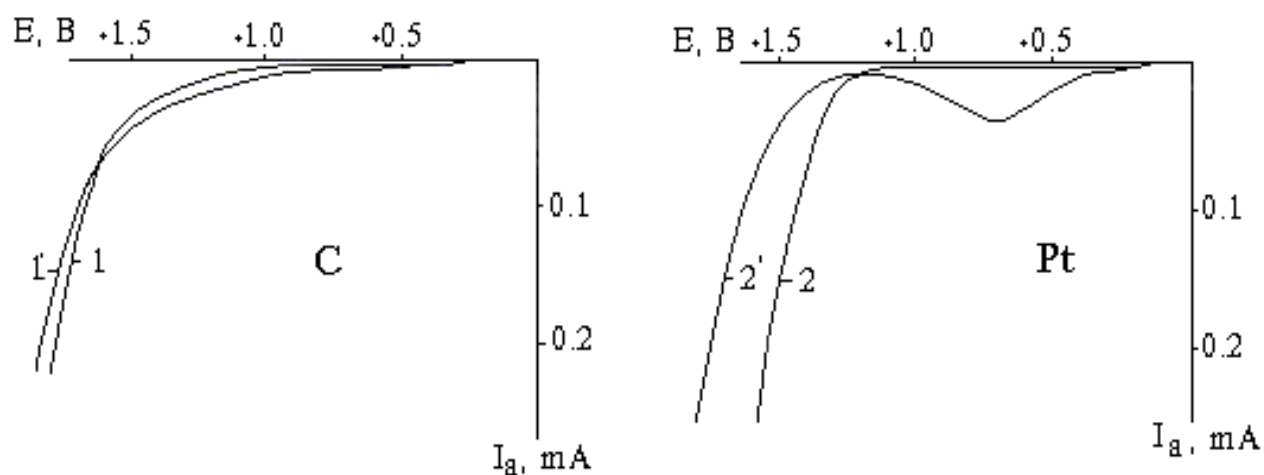
Жоғарыда келтірілген (8.21)-реакцияның стандартты потенциалын (-0.338В), Лютер ережесіне сәйкес [294], (8.22,8.23) – реакциялардың стандартты потенциалдары (-0.5В, -0.276В) арқылы есептедік.

Гипофосфит-ионының платина электродында тотығуын, электродтағы оттегінің бөліну аса кернеулігінің жоғары болуымен және электрод бетінде адсорбцияланған активті атомарлы оттегінің қатысуымен түсіндіруге болады. Сондай-ақ әдебиеттерден [78], анодты поляризация кезінде, платина электроды бетінде тотықты қабаттар  $\text{Pt}_x\text{O}_y$  түзілуі және атомарлы оттегінің адсорбциялану мүмкіндігі белгілі. Осыған байланысты, гипофосфит-ионының тотығуы мына механизм бойынша өтеді деп жорамалдаймыз:



Платина электродында сульфит- иондарының, күкіртдиоксидінің, арсениттің, нитриттің, сутегі асқын тотығының тотығуы кезінде атомарлы оттегінің қатысуы туралы мәлімдемелер [19] еңбектерде келтірілген.

Сондай-ақ, гипофосфит-ионының қатысында, платина электродында да оттегінің бөліну потенциалының анағұрлым оң бағытқа ығысқаны байқалады. Мұны гипофосфит-ионының қатысында өзгеше құрамды тотықты қабаттың түзілуімен немесе электрод бетінде гипофосфит- ионының спецификалық адсорбциялануымен түсіндіруге болады.



1,2 – фонды ерітінді,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$  - 71 г/л; 1<sup>1</sup>,2<sup>1</sup> - 71 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 30 г/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$

Сурет 8.4 - Әртүрлі электрод материалдарындағы гипофосфит-ионының тотығуының поляризациялық қисықтары

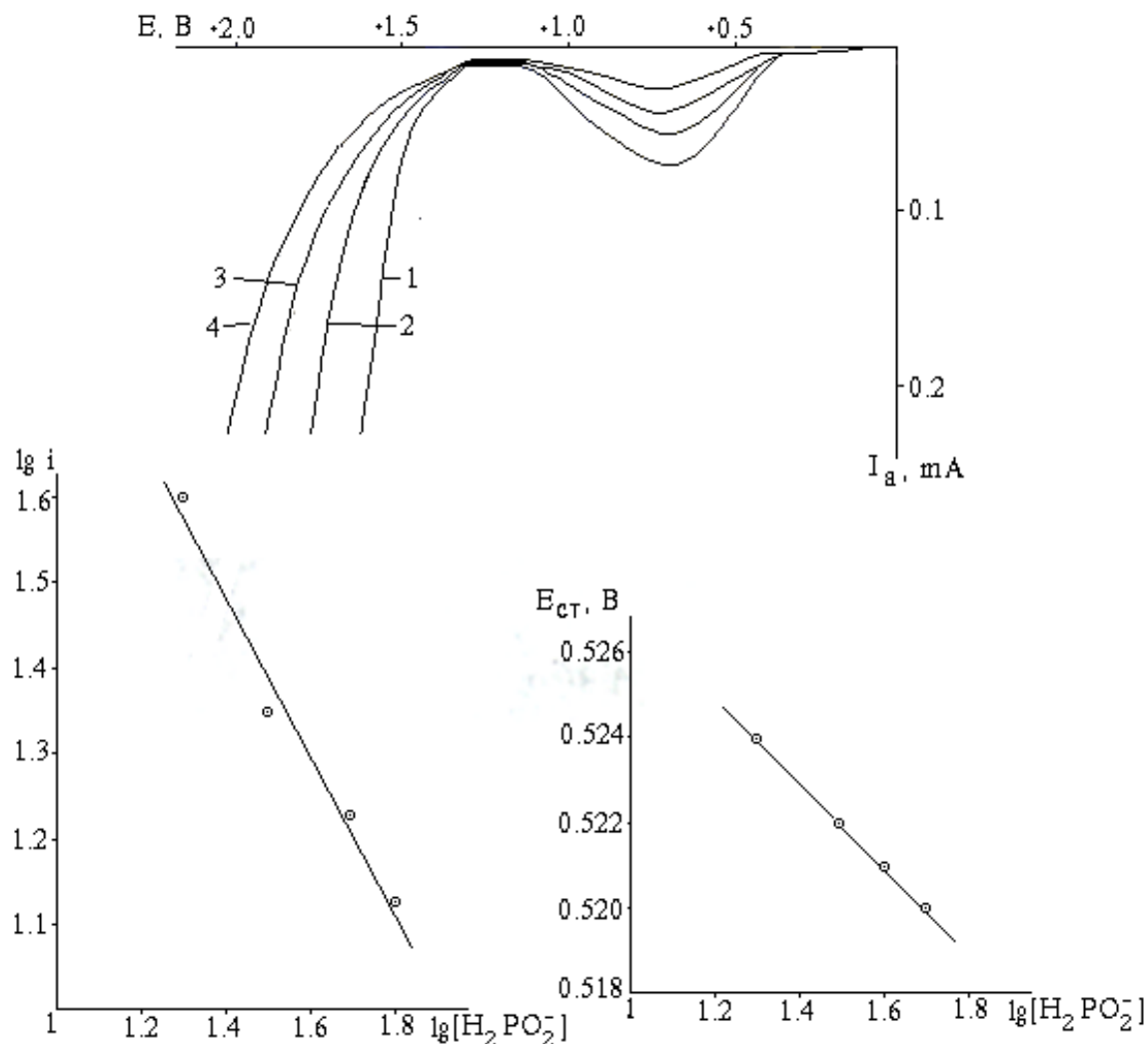
Оттегінің бөліну потенциалының мұндай ығысуы, күкіртті сутек газының платина электродында тотығуы кезінде де байқалған.

Натрий сульфаты ерітіндісінде, платина электродында гипофосфит-иондарының концентрациясын ұлғайту заңды түрде тотығу тогының биіктігін жоғарылатады (8.5-сурет). Поляризациялық қисықтардан анықталған гипофосфит-ионының тотығу реакциясының реті - 1.09. Сондай-ақ, платина электродының стационарлы потенциалының гипофосфит-ионының концентрациясына, яғни  $\lg [\text{H}_2\text{PO}_2^-] - E_{\text{ст}}$  координатасында түсірілген тәуелділігі түзу сызықты.

Ток максимумының шамасы, потенциал берілу жылдамдығының артуымен өзгереді. Натрий сульфаты ерітіндісінде, қорғасын электродында потенциал берілу жылдамдығын 5-100 мВ/с аралығында өзгерте отырып, гипофосфит-ионының анодтық тотығу қисықтары түсірілді (8.6, а-сурет).

Потенциал берілу жылдамдығы ұлғайған сайын  $\text{Pb}^{2+}$  түзілуінің ток максимумы, сондай-ақ, аса кернеулік мәні де жоғарылайды. Мұндай потенциал берілу жылдамдығы мен шектелген ток мөлшері арасындағы байланыстың пропорциональды түрге жуық өсуі, гипофосфит-ионының тотығуы реакциясының жылдамдығының жоғарылайтындығын көрсетеді. Бұл анодтық тотығу процесінің диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.

Платина электродында жүргізілген зерттеулер де (8.6, б-сурет), потенциал берілу жылдамдығының жоғарылауымен ток максимумының артатындығын көрсетті. Осы платина электродында түсірілген поляризациялық қисықты Галюс әдістемесі бойынша [295], өңдеу негізінде тасымалдау ( $\alpha_n$ ) саны және диффузия (D) коэффициенті және электродты процестің жылдамдық константасы (K) анықталды.



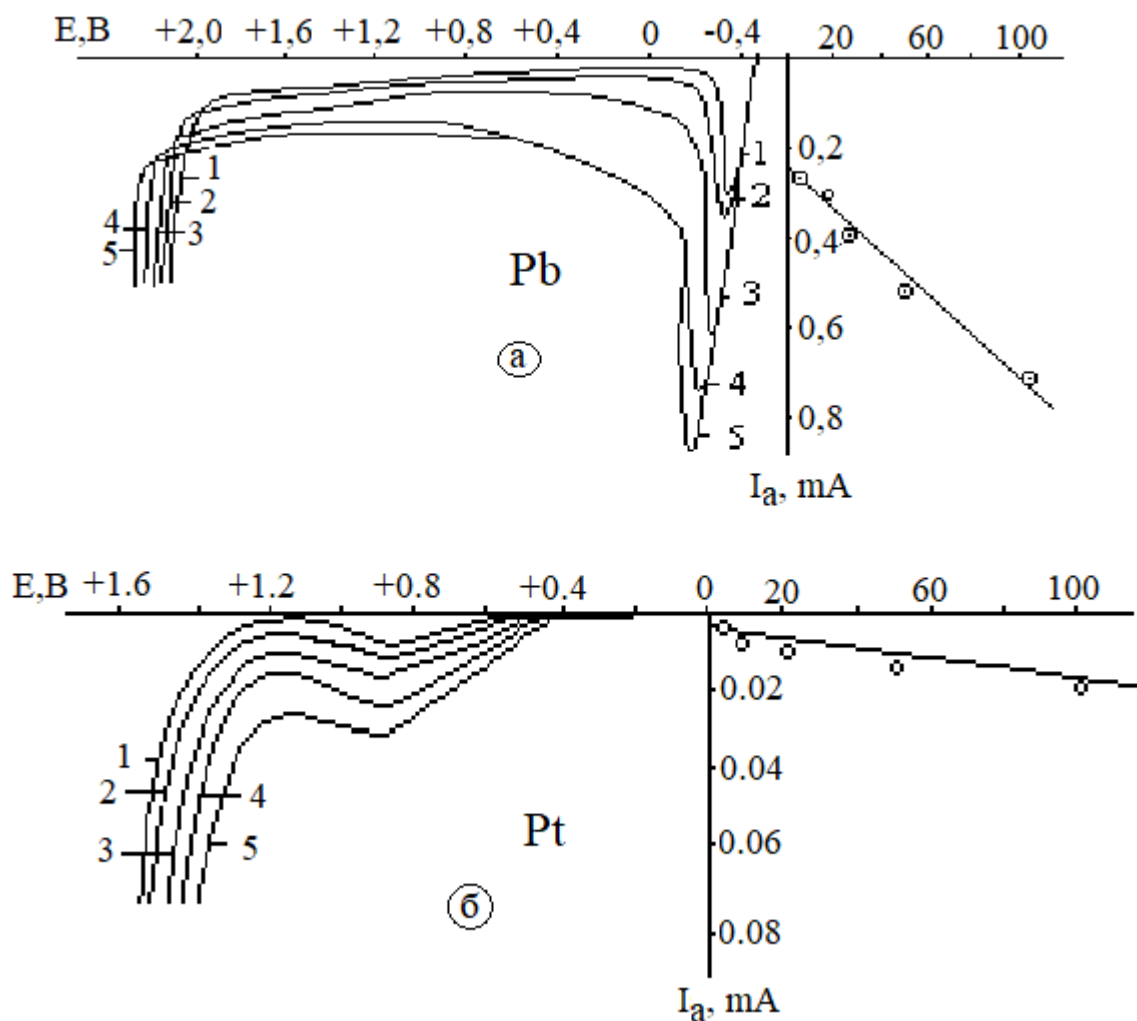
Гипофосфит- ионының концентрациялары: 1 - 20, 2 - 30, 3 - 40, 4 - 50;

Сурет 8.5 – Натрий сульфаты ерітіндісіндегі (71г/л), гипофосфит-ионының әртүрлі концентрациялардағы платина электродының анодты поляризациялық қисығы және электродтың стационарлы потенциалының ( $E_{ст}$ ) гипофосфит-ионының концентрациясына тәуелділігі.

Потенциал берілудің сызықты жылдамдықты электрохимиялық поляризациясы үшін, поляризациялық қисық, Рендлс-Шевчик теңдеуі ретіндегі қайтымсыз процестер теңдеуімен сипатталады:

$$I = n F A C^{\circ} D b(bt), \text{ мұндағы, } b = n F V / RT \quad (8.27)$$

мұндағы,  $A$  - электрод ауданы,  $n$  - тасымалдау саны,  $D$  - деполяризатордың диффузиялық коэффициенті, см/с;  $V$  - потенциал берілу жылдамдығы, В/с;  $RT$  - газ тұрақтысы және Кельвин шкаласы бойынша температура,  $t$  - уақыт,  $(bt)$  - потенциал функциясы.



Фон- 71 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 30 г/л  $\text{NaNH}_2\text{PO}_2$

Сурет 8.6– Құрамында гипофосфит- ионы бар натрий сульфаты ерітіндісінде, потенциалдың әртүрлі жылдамдықта өзгеруіне байланысты платина (а) және қорғасын (б) электродтарында түсірілген поляризациялық қисықтар, (mV/c): 1 - 5, 2 - 10, 3 - 20, 4 - 50, 5 - 100.

25° С кезінде ток биіктігінің теңдеуі келесі тәуелділікпен өрнектеледі:

$$I = 3.0 \cdot 10^5 \cdot n(n)^{1/2} \cdot AD^{1/2} \cdot V^{1/2} \cdot C^\circ \quad (8.28)$$

(8.27, 8,28)- теңдеулерден көрініп тұрғандай, ток биіктігі диффузия коэффициенті мен потенциал берілу жылдамдығының квадраты түбіріне пропорционал. Николсон және Шейн теориялық түрде есептеген (bt) функцияның потенциалға тәуелділігі (потенциал мәнін қою арқылы ток биіктігін анықтайды), биіктік потенциалын ( $E_n$ ) берілу жылдамдығы бойынша анықтауға мүмкіндік береді [296,297]:

$$E_n = E^\circ - R[0.78 - \ln K + \ln D b]/nF = P - RT \ln V/2nF = a + b \ln V \quad (8.29)$$

яғни, ол потенциал берілу жылдамдығының логарифміне пропорционал.

Сонымен, жоғарыда келтірілген теңдеулер көмегімен поляризациялық қисықтарды өңдеу, тасымалдау ( $\alpha_n$ ) саны және диффузия (D) коэффициентін және электродты процестің жылдамдық константасын (K) анықтауға мүмкіндік береді.

$E - \ln V$  тәуелділігінен кіші квадраттар тәсілімен «a» және «b» коэффициенттері анықталады, бұл жерде соңғысы (екіншісі)  $RT/2nF$  – ке тең. Осы алынған мәннен n есептелінеді. Бұрыштық коэффициенттен (8.28) - теңдеуге n мәнін қоя отырып, диффузия коэффициентінің мәні анықталады. Содан соң (8.29)- теңдеуден жылдамдық константасын табады.

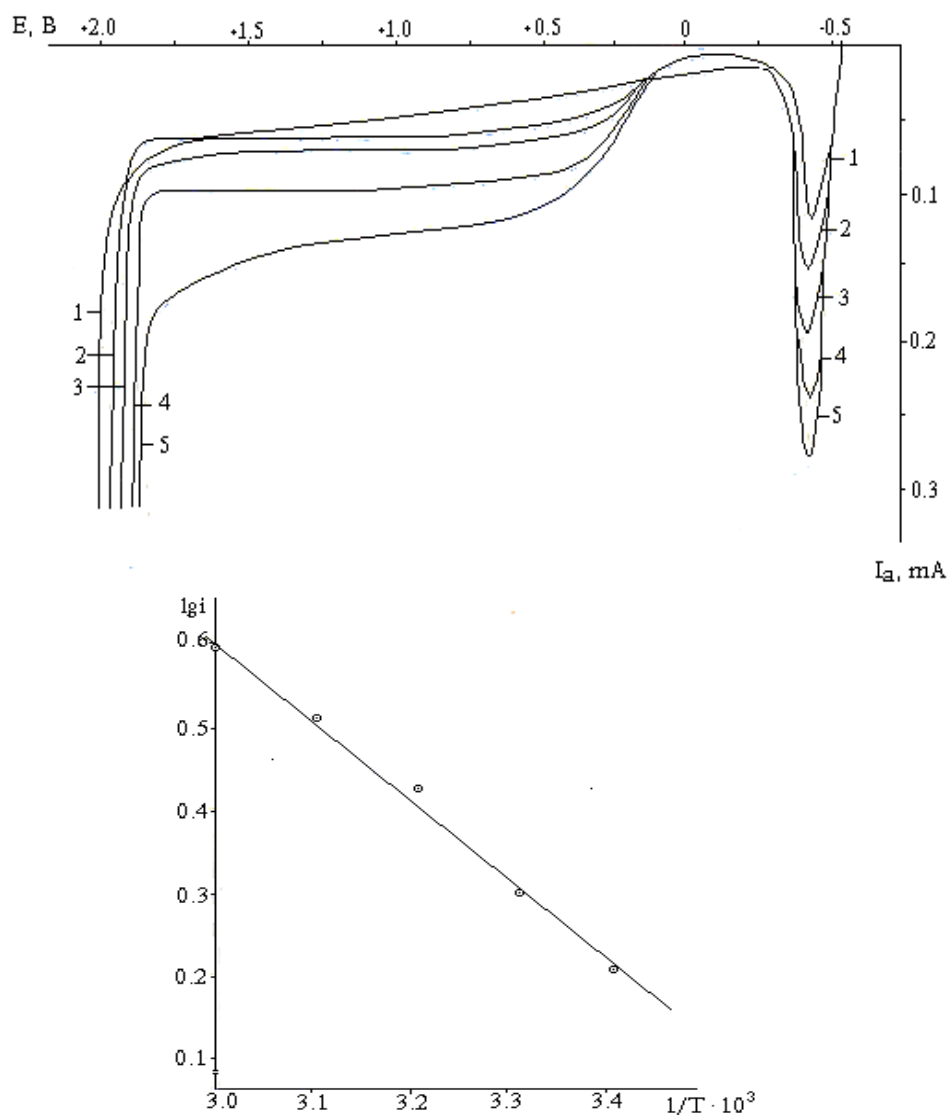
Сонымен, гипохлорит- ионының есептелген тасымалдау ( $\alpha_n$ ) саны және диффузия (D) коэффициентінің және электродты процестің жылдамдық константасының (K) мәндері:  $\alpha_n = 2.83 \cdot 10^{-2}$ ,  $D = 2.13 \cdot 10^{-5}$  см/с,  $K = 18.12$  с<sup>-1</sup> құрады.

Айта кететін жайт, біздің есептеулеріміз бойынша алынған тасымалдау ( $\alpha_n$ ) саны және диффузия (D) коэффициентінің және электродты процестің жылдамдық константасының (K) мәндері, [298] жұмыста тиосульфат-ионының анодты тотығу процесі үшін есептелген мәндермен сәйкес келеді. Бұл, платинаэлектродында, гипохлорит- және тиосульфат-иондарының анодты тотығуы ұқсас механизммен жүреді деп жорамалдауға мүмкіндік береді [296].

Шешуші кезеңде химиялық реакциялардың жылдамдығы активтендіру энергиясымен анықталатыны бірқатар еңбектерден [264, 299] белгілі. Активтендіру энергиясын Аррениус теңдеуімен анықтау әдісі химиялық реакциялардың кинетикасын зерттеуде кеңінен танымал, яғни жылдамдық константасы логарифміне температураның кері мәнінің байланыстылығы қолданылады.

Көптеген жағдайларда, электрохимиялық процестердің жүру механизмі электродтық поляризация табиғаты, электрохимиялық реакция жылдамдығы температураның әсерін зерттеу арқылы анықталуы мүмкін. Электрохимиялық реакция жылдамдығы ток тығыздығымен сипатталады. Сондықтан процесс жылдамдығына температураның әсерін анықтау тұрақты поляризация кезіндегі температураға ток тығыздығының әсерін зерттеу болып табылады, яғни  $\Delta E = \text{const}$  кезінде  $\lg i - 1/T$  координаталарындағы түзу сызықты кескін концентрациялық және химиялық поляризация кезінде байқалатыны белгілі. Электрохимиялық реакцияның активтендіру энергиясын түзу сызықты кескіннің бұрыштық коэффициент мәніне байланысты табады. Зерттеу жұмыстарымызда, гипохлорит-ионының натрий сульфаты ерітіндісінде, қорғасын электродында тотығуына температураның әсері де қарастырылды. Ерітінді температурасы жоғарылаған сайын шектік токтың биіктігі артады. Температуралы-кинетикалық әдіспен анықталған

активтендіру энергиясының орта мәні 11.93 кДж/моль шаманы құрады. Бұл жүріп жатқан электрохимиялық реакцияның диффузиялық режимде жүретіндігінің тағы да дәлелі (8.7-сурет). Температура жоғарылаған сайын оттегінің бөліну асакернеулігі төмендейді [300].



Фон- 71 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 30 г/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$

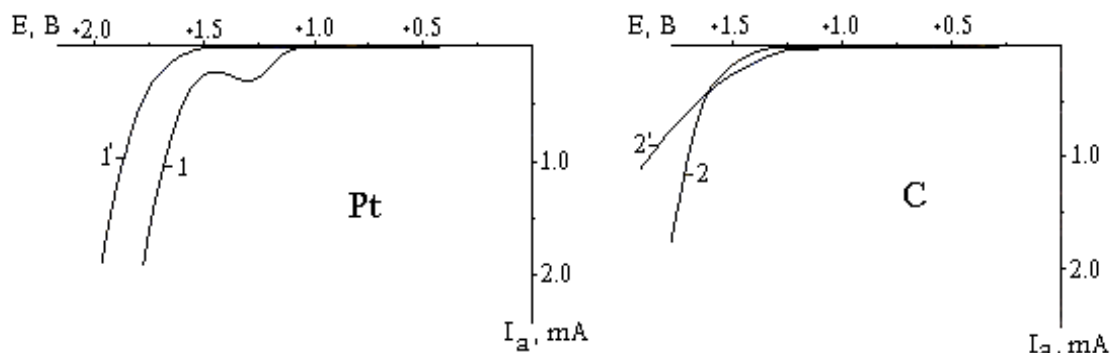
Сурет 8.7 – Қорғасын электродында, әртүрлі температурадағы гипофосфит- ионының анодты поляризациялық қисығы және ерітінді температурасына тотығу тогы биіктігі логарифмінің тәуелділігі, К: 1 - 291, 2 - 303, 3 - 312, 4 - 322, 5 - 331

Сондай-ақ, поляризациялық қисықтар натрий хлориді ертіндісінде де түсірілді.

Натрий хлориді ертіндісінде, гипофосфит-ионының тотығуына әртүрлі электрод материалдарының әсерін зерттеу мақсатында платина, графит электродтары алынды.

Зерттеу жұмыстарының нәтижелері көрсеткендей, натрий хлоридінің

(30г/л) фонды ерітіндісіндегі, платина электродының анодтық поляризациялық қисығында шамамен +1.16...+1.18 В потенциалы аумағында тотығу тогы байқалады (8.8-сурет, 1-қисық). Бұл натрий хлориді ерітіндісінде, платина электродында газ түріндегі хлордың адсорбциялануымен байланысты.



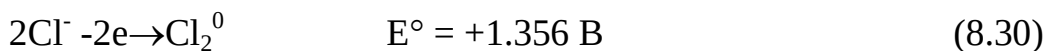
1,2 - фон, [NaCl]- 30 г/л; 1<sup>1</sup>,2<sup>1</sup> - 30 г/л NaCl + 30 г/л NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>

Сурет 8.8 - Гипофосфит- ионының натрий хлориді ерітіндісіндегі әртүрлі электрод материалдарындағы поляризациялық қисықтары

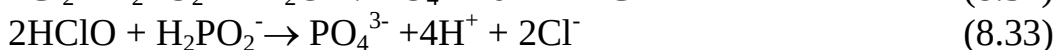
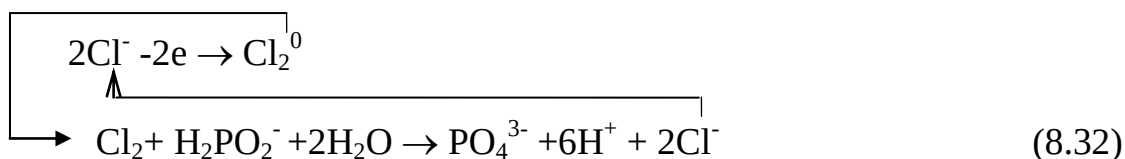
Стандартты жағдайларда, хлор және гидроксил иондарының разрядталу потенциалдарын (pH=7 кезінде) салыстыру OH<sup>-</sup> разрядталу потенциалы Cl<sup>-</sup> потенциалына қарағанда терісірек мәнге ие екендігін көрсетті. Бірақ, хлор және оттегінің бөліну аса кернеулігінің қатынасына сәйкес, көбінесе анодта хлор бөлінеді [301].

Әдебиеттерде [302], нейтрал ортада хлорид-иондарының концентрациясы 0.2-0.3 М-ден жоғары болса, олардың разрядталуы оттегі бөліну процесінен ертерек жүретіндігі көрсетілген.

Фонды ерітіндіге гипофосфит-ионын қосатын болсақ, платина электродында газ түріндегі хлордың адсорбциялануына байланысты толқын байқалмайды (8.8-сурет, 1<sup>1</sup>-қисық). Хлордың бөліну аса кернеулігі артады. Анодта бөлінген хлор газы біртіндеп ерітіндіде ери отырып гидролизденеді:



Ерітіндіге гипофосфит- ионын қосқанда, анод кеңістігінде келесі реакциялардың жүруі мүмкін:



Н.В. Коровин [303] мәлімдеуі бойынша, электрокатализ - бұл, реакция нәтижесінде өздері өзгеріссіз қалатын катализаторлар әсерінен, электрохимиялық процестердің жылдамдығының өзгеруі.

Авторлар [304], электрокаталиттік процестерге, онымен стехиометриялық байланыспаған, бірақ оның кинетикалық ерекшеліктерін өзгертетін жүйе компоненті қатысында, кемдегенде, бір электрохимиялық сатының ауыспалы күйі іске асырылатын процестерді жатқызады. Бұл компонент-катализатор-электрод материалы, еріткіш молекулаларын емес электролит иондары болуы мүмкін. Біздің жағдайымызда, катализатор қызметін хлор иондары атқарып отыр.

Сондай-ақ, алынған зерттеу нәтижелері, жоғарыда келтірілген гипофосфит- иондарының тотығуы процесіне хлор- иондарының әсер ету механизмі туралы тұжырымымызды дәлелдей түседі.

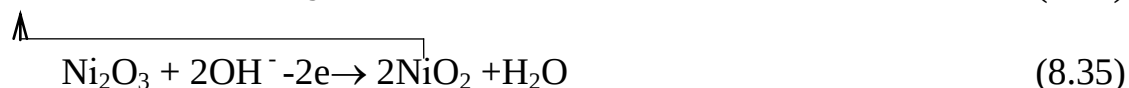
Графит электродында түсірілген анодтық поляризациялық қисықта, шамамен +1.35 В потенциалда хлор бөлінетіндігі көрініп тұр (8.8-сурет, 2-қисық). Осы ерітіндіге гипофосфит-ионын қосатын болсақ, поляризациялық қисық өзінің сипатын өзгертпейді, тек хлордың бөлінуі жоғары асакернеулікпен іске асады (8.8-сурет, 2<sup>1</sup>-қисық).

Суреттен көрініп тұрғандай, полярограммада оттегінің бөліну потенциалына дейін гипофосфит-иондарының тотығу толқындары байқалмайды. Бірақ, гальваностатикалық жағдайда, жүргізілген тәжірибе нәтижелері, гипофосфит-иондары фосфат-иондарына дейін тотығатындығын көрсетті. Бұдан, хлоридті ерітінділерде, платина және графит электродтарында, гипофосфит- ионының тотығуы оттегінің бөліну потенциалында қатар жүреді деп жорамалдауға болады [305].

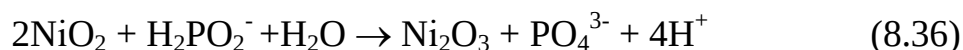
Гипофосфит- ионының калий гидроксиді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиетін зерттегенде, тотығу процесіне никель, темір, платина электродтарының әсерін зерттеу үшін, поляризациялық қисықтар түсірілді.

Әдебиеттерден [19], никель электродының бетінде әртүрлі құрамды тотықты қабаттардың түзілетіндігі белгілі. Осы тотықтардағы никельдің тотығу дәрежесі, потенциал оң аумаққа ығысқан сайын жоғарылайды және ол оттегінің бөліну потенциалында NiO<sub>2</sub> құрамды никельдің жоғарғы оксидіне сәйкес келеді.

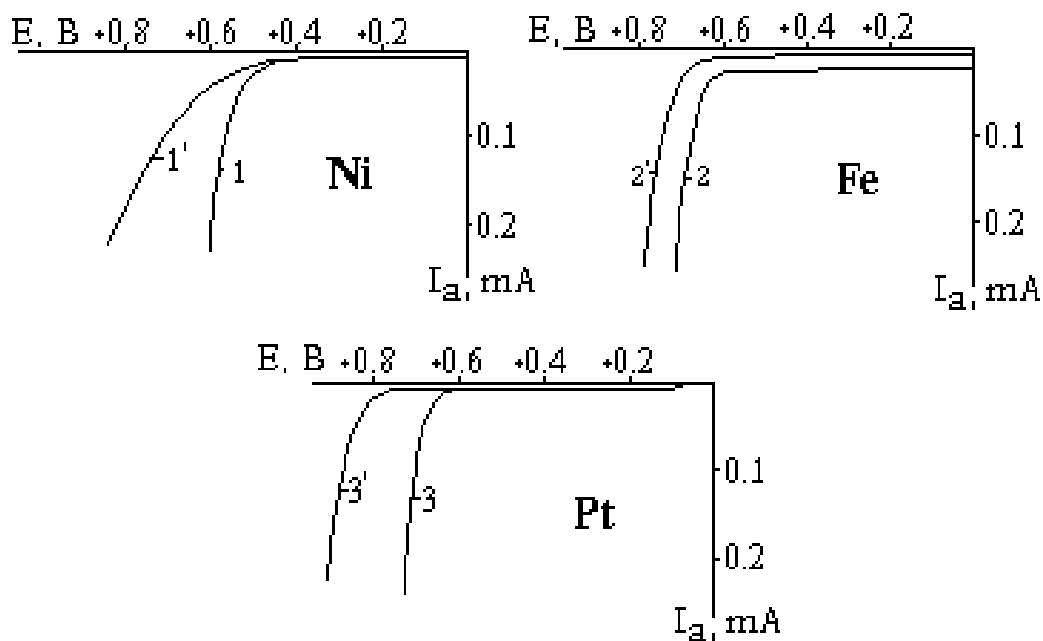
Никельдің жоғарғы оксиді электролиз процесінде тұрақты түрде, әрдайым регенерацияланады, сондықтан, органикалық заттарды электросинтездеу кезінде тотығудың гетерогенді катализаторы ретінде қолданылады.



Гипофосфит- ионының тотығуы кезінде, никель тотықтары каталитті әсер көрсетулері де мүмкін:



Зерттеу жұмыстарының нәтижесінде, фонды ерітіндіде ([KOH]-30г/л) қарастырылып отырған электродтарда оттегінің бөлінуі, сәйкесінше шамамен +0.52В, +0.62В, +0.63В потенциалдар аумағында басталады (8.9-сурет, 1-3-қисықтар). Ерітіндіге гипофосфит-ионын қосқанда, қисық өзінің сипатын өзгертпей, оттегінің бөліну потенциалдары никельде  $E=+0.58\text{В}$ , темірде  $E=+0.66\text{В}$ , ал платина электродында  $E=+0.78\text{В}$  дейін ығысады, яғни платина электродында гипофосфит-иондары жоғары аса кернеулікпен тотығады (8.9-сурет, 1<sup>1</sup>-3<sup>1</sup>-қисықтар). Бұдан, гипофосфит-иондарының тотығуы, зерттеліп отырған электродтарда оттегінің бөліну потенциалымен бірге жүреді деп жорамалдауға болады [300].



1-3 - фон, [KOH]- 30 г/л; 1<sup>1</sup>-3<sup>1</sup> - 30 г/л KOH + 30 г/л NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>

Сурет 8.9 – Гипофосфит- ионының калий гидроксиді ерітіндісіндегі әртүрлі электрод материалдарындағы поляризациялық қисықтары

Сонымен, алғаш рет, вольтамперлік зерттеулер нәтижесінде, гипофосфит-ионының тотығуы процесіне электрод материалдарының, потенциал берілу жылдамдығының, зерттеліп отырған ион концентрациясының, ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды.  $\lg i - \lg [\text{H}_2\text{PO}_2^-]$  тәуелділігі бойынша, натрий сульфаты ерітіндісінде реакция реті және активтендіру энергиясының, сондай-ақ, тасымалдау ( $\alpha_n$ ) саны және диффузия ( $D$ )

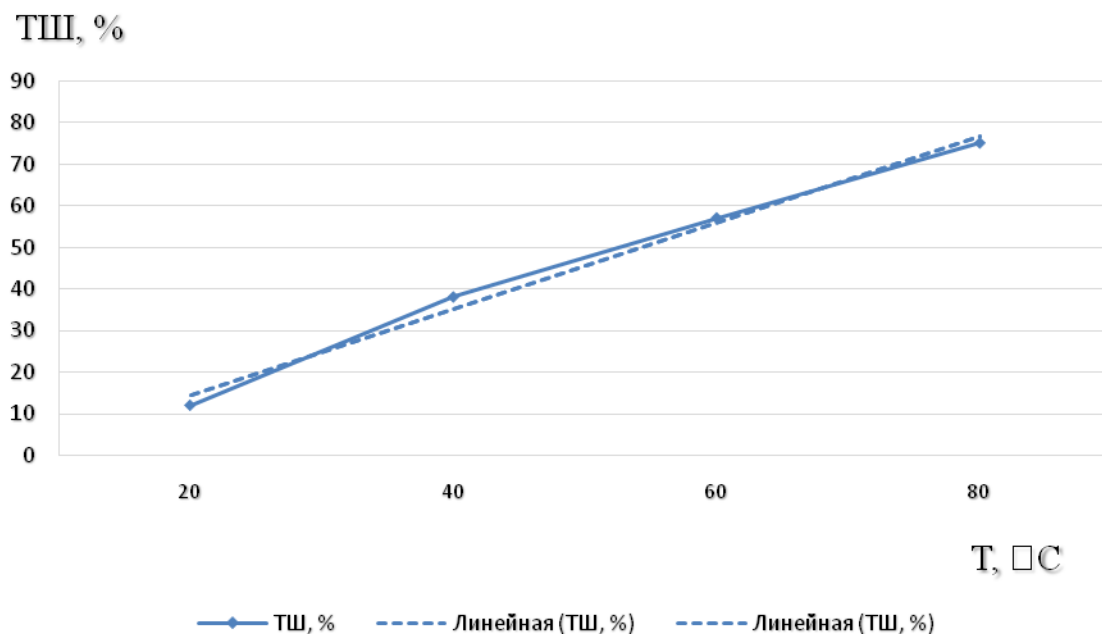
коэффициентінің және электродты процестің мүмкін болатын жылдамдық константасының (K) мәндері есептелінді. Гипофосфит-ионының тотығуын электрокатализтік деп қарастыруға болады және бұл процесте катализатор қызметін электрод бетінде түзілген оксидті қабаттар атқарады. Гипофосфит-ионының тотығуына электрод материалдарына тәуелді және процесс механизмін электрод материалының табиғаты анықтайды. Натрий сульфаты ерітіндісінде, платина электродында +0.48 В потенциал шамасында анодтық поляризациялық қисықта гипофосфит-ионының тотығу толқыны байқалатындығы анықталды және зерттелген ионның концентрациясын, потенциал берілу жылдамдығын арттырған сайын оның биіктігі жоғарылайтындығы көрсетілді.

### **8.3 Калий гипофосфитінің күкірт қышқылының сулы ерітіндісінде тотығуын гальваностатикалық жағдайда зерттеу**

Тәжірибелер термостатталған электролизерде гальваностатикалық жағдайда анодты пен катодты кеңістіктерді бөлмей жүргізілді. Анод ретінде қорғасын, ал тот баспайтын болат (10X18НОТ) катод ретінде қызмет атқарды. Температура 25-90°C, ал күкірт қышқылының концентрациясы 0,5-тен 3 М-ге дейін өзгертілді. Электролизден кейінгі ерітінді белгілі әдістемені қолданып талданды. Гипофосфит-ионының анодты тотығуының ток бойынша шығымына келесі факторлардың: электролит температурасы, ток тығыздығы, күкірт қышқылының және бастапқы гипофосфит-ионының концентрациялары, сонымен қатар электролиз ұзақтығының әсерлері зерттелді.

Гипофосфит-ионының тотығуы қорғасын электродында оттегінің бөліну потенциалында жүретіні анықталды. Күкірт қышқылды ортада қорғасын электродының анодтық поляризациясы кезінде түзілетін диоксид қабықшасының бетіндегі адсорбцияланған оттегі тотықтырғыш қызметін атқарады деп болжауға болады [306]. Осыған байланысты гипофосфит ионының тотығуын (8.16-8.18)- теңдеулермен көрсетуге болады.

Фосфат-иондары түзілуінің ток бойынша шығымының температураға тәуелділігі сызықты өсуші сипатқа ие (3.10-сурет), бұл заңды, өйткені температураның жоғарылауымен кинетикалық шектеулер жойылады және гипофосфит-ионының тотығу жылдамдығы артады.



Сурет 8.10 - Фосфат-иондары түзілуінің ток бойынша шығымына температураның әсері

Ток тығыздығының артуымен (8.1-кесте) атомарлы оттегінің молизациялану жылдамдығы, оның гипофосфит иондарымен әрекеттесу жылдамдығынан артады және молекулалық оттегі реакция сферасынан шығып кетеді де, фосфат-ионының түзілуінің ток бойынша шығымы төмендеуіне әкеледі.

Кесте 8.1 - Фосфат-иондары түзілуінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері

|            |     |     |     |     |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| $i, A/m^2$ | 100 | 200 | 300 | 400 |
| ТШ, %      | 59  | 56  | 49  | 42  |

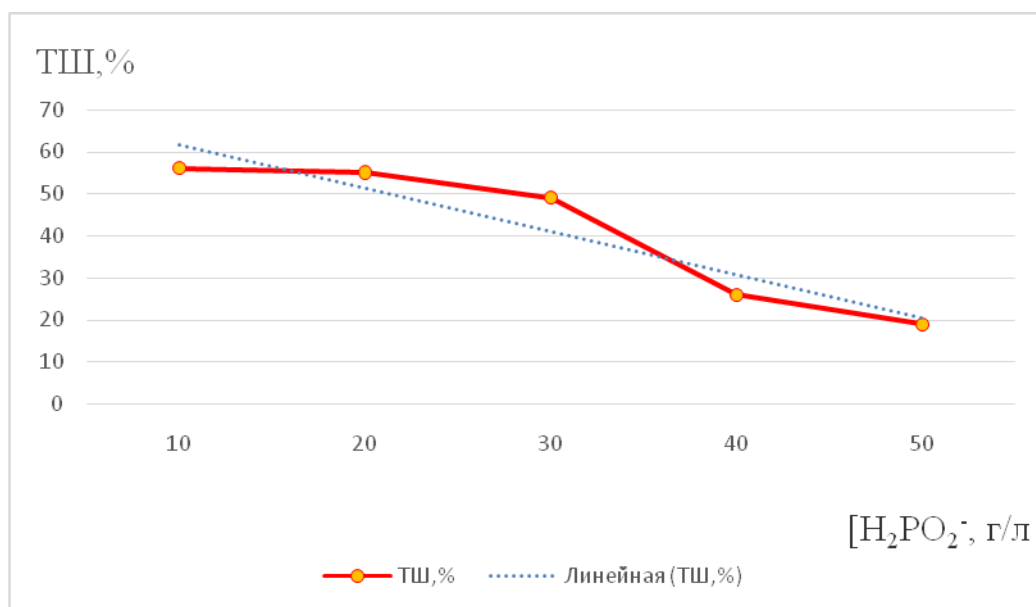
Фосфат-ионының түзілуінің ток бойынша шығымының күкірт қышқылының концентрациясына тәуелділік қисығы (8.2 -кесте) 150 г/л аймағында максимум арқылы өтеді.

Кесте 8.2 - Фосфат-иондары түзілуінің ток бойынша шығымына электролит концентрациясының әсері

|                 |    |     |     |     |     |     |
|-----------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $H_2SO_4$ , г/л | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| ТШ, %           | 52 | 54  | 60  | 59  | 53  | 48  |

Қышқыл концентрациясының одан әрі жоғарылауы, шамасы, ерітінді тұтқырлығының жоғарылауына әкеледі, бұл разрядталатын иондардың диффузия коэффициентін төмендетеді де, нәтижесінде ток бойынша шығым төмендейді.

Фосфат -ионының түзілуінің ток бойынша шығымына бастапқы гипофосфит ионының концентрациясына тәуелділігі зерттеліп, қисық ток бойынша шығымның төмендеу тенденциясына ие. Біздің ойымызша, байқалған құбылысты былай түсіндіруге болады: электролиз кезінде гипофосфит-ионының концентрациясы 30 г/л-ден жоғары болғанда электролизердің түбіне түсетін қорғасын фосфатының нашар еритін тұнбасы түзіледі. Ерітінді тек фосфат-ионына талданғандықтан, қорғасын фосфатымен байланысқан фосфат-иондарының бөлігі талданбады. Бұл фосфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымының айқын төмендеуінің себебі болуы мүмкін.



Сурет 8.12 - Фосфат -ионының түзілуінің ток бойынша шығымына бастапқы гипофосфит ионының концентрациясының әсері

Электролиз ұзақтығы гипофосфит-ионының тотығуының анодтыток бойынша шығымына өзгеше әсер етеді. Электролиз уақытының ұлғаюымен ток тиімділігі сызықты түрде артады, бұл мұндай тәуелділіктерге тән емес. Процестің ұзақтығы неғұрлым ұзақ болса, анодқа жақын қабатта разрядталған иондардың концентрациясы төмен және фосфат-ионының түзілуінің ток бойынша шығымы азаюы керек. Дегенмен, біздің жағдайда ток бойынша шығымның жоғарылауы байқалады, бұл анод бетінде пайда болған қорғасын диоксидінің каталитикалық әсерінен көрінеді. Ұзақтығы ұлғайған сайын электрод бетіндегі қорғасын диоксиді – катализатор мөлшері артады. Осыған байланысты электродтың шынайы беті ұлғаяды, бірақ геометриялық беті өзгеріссіз қалады, бұл ток тиімділігінің жоғарылауын тудырады. Бұл болжамды растау үшін біз әр тәжірибе алдында әртүрлі поляризация

уақытында қорғасын анодында қорғасын диоксиді жинақталған бірқатар тәжірибелер жүргіздік. Содан кейін электродты зерттелетін ерітіндіге салып, электролизді жүргіздік. Тәуелділік сызықты өсу сипатына ие, бұл гипофосфит ионының анодты тотығу процесіне қорғасын диоксидінің каталитикалық әсері туралы болжамымызды растайды. Сонымен, күкірт қышқылы ерітіндісіндегі гипофосфит ионының қорғасын анодында тотығатындығы анықталып, қорғасын диоксидінің гипофосфит-ионының тотығу процесіне каталитикалық әсер ететіні көрсетілді.

#### **8.4 Натрий гипофосфитінің электрохимиялық қасиетін гальваностатикалық әдіспен зерттеу**

##### **8.4.1 Натрий гипофосфитінің нейтрал ортада (натрий сульфаты, натрий хлориді ерітінділерінде) анодты тотығуы**

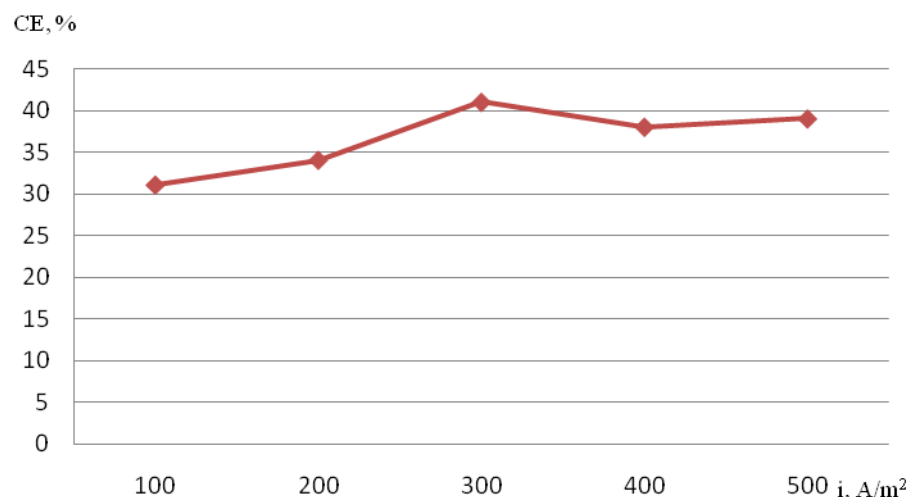
Гипофосфит-ионының электрохимиялық қасиеттерін вольтамперлік қисықтар түсіру арқылы зерттеп болғаннан соң, гипофосфит-ионының тотығуын, гальваностатикалық жағдайда жүргіздік. Гипофосфит-ионын тотықтыру үшін, тәжірибелер әртүрлі концентрациялы натрий сульфаты және натрий хлориді ерітінділерінде, көлемі 100 мл электролизерде жүргізілді. Катод ретінде - тотықпайтын темір (1X18H10T) электроды, ал анод ретінде - қорғасын және графит электродтары қолданылды. Электролиз, электрод кеңістіктері бөлінбеген жағдайда жүргізілді, себебі, гипофосфит-ионының тотығу реакциясы қайтымсыз.

Гипофосфит-ионының тотығуының ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздықтарының, бастапқы гипофосфит-ионының және электролит концентрацияларының, электролиз ұзақтығының, ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды.

##### **Гипофосфит-ионының натрий сульфаты ерітіндісінде, қорғасын электродында тотығуы**

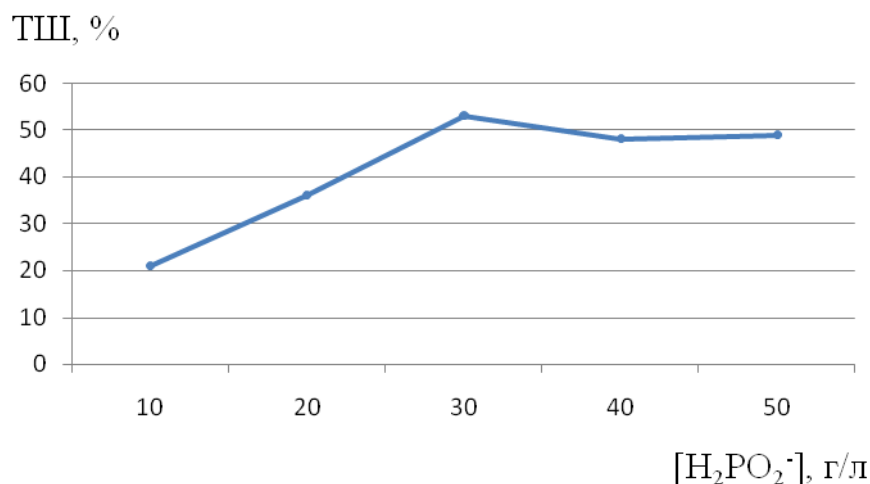
Гипофосфит-ионының тотығуына қорғасын электродындағы ток тығыздығының әсерін зерттегенімізде, ток тығыздығы артқан сайын, фосфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы біршама өседі де, ол  $300 \text{ A/m}^2$  - та жоғарғы мәні 47%-ке жетті (8.13-сурет). Одан ары ток тығыздығы ұлғайған сайын, электрод бетінде оттегінің бөліну процесінің үлесі артады да, молекулалы оттегінің түзілуі жылдамдап, оның реакция сферасынан тез шығып кету мүмкіндігі артады. Соның салдарынан, гипофосфит-ионының тотығуының ток бойынша шығымы төмендейді.

Зерттеліп отырған гипофосфит-ионының бастапқы концентрациясының фосфат-иондарының түзілуіне әсерін зерттегенімізде, гипофосфит-ионының концентрациясын 10 г/л-ден 50 г/л-ге дейінгі аралықта өзгерту, белгілі мәнге (30г/л) дейін тотығудың ток бойынша шығымының өсуіне мүмкіндік жасап, максимальды мәні- 53% көрсетті (8.14-сурет).



Сурет 8.13 - Гипофосфит- ионының тотығуының ток бойынша шығымына қорғасын электродындағы ток тығыздығының әсері:  $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$  - 20 г/л;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$  - 140 г/л;  $\tau$ -1 сағ.

Ерітінді көлемінде гипофосфит-ионының концентрациясы артқан сайын, анод-реакциясы негізінде түзілген фосфат-иондары электродпен әрекеттесіп, оның бетінде қиын еритін қорғасын фосфатын ( $\text{ЕК}(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 7.9 \cdot 10^{-43}$ ) түзуі мүмкін. Соның салдарынан, тотығу процесінің ток бойынша шығымы төмендейді. Сондай-ақ, [256] еңбекте, авторлардың зерттеулерінде де, қышқыл ерітінділерде қорғасын фосфатының түзілу мүмкіндігі келтірілген.



Сурет 8.14 - Гипофосфит- ионының тотығуының ток бойынша шығымына, оның бастапқы концентрациясының әсері:  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$  - 140 г/л;  $i = 300 \text{ A/m}^2$ ;  $\tau$ -1 сағ.

Біздің жағдайымызда, электролизден кейін тек ерітіндіде түзілген фосфат-иондары анықталды да, қорғасын бетінде түзілген фосфаттарға анализ жасалмады. Гипофосфит-ионының концентрациясы бойынша

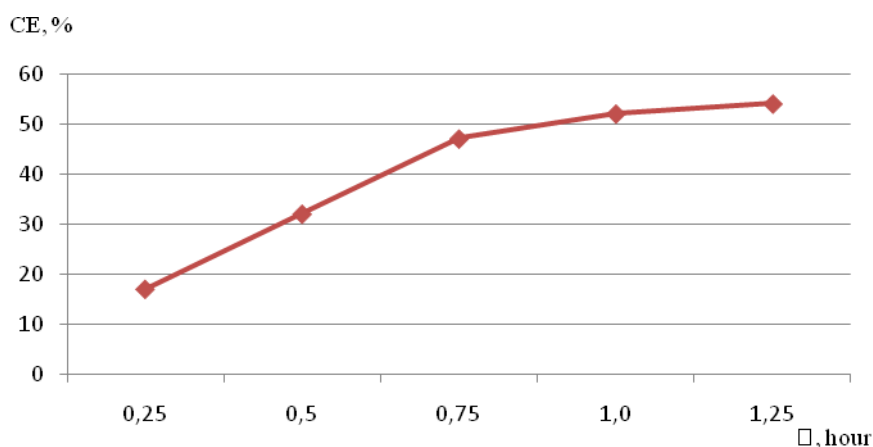
есептелген реакция реті - 0.67.

59-суретте көрсетілгендей, натрий сульфаты ерітіндісінің концентрациясының жоғарылауы, гипофосфит-ионының тотығуының жылдамдығына кері әсерін тигізді. Электролит құрамындағы сульфат-иондары көбейген сайын, электрод бетінде қиын еритін қорғасын сульфаты түзіліп, электрод бетін экрандап, қосымша реакциялар үлесінің артуына мүмкіншілік туғызады. Сондай-ақ түзілген  $PbSO_4$  тотығуы процесінің 74-реакция бойынша жүру үлесі артып, ток бойынша шығымның төмендеуіне әкеледі.

Кесте 8.3 - Гипофосфит- ионының тотығуының ток бойынша шығымына натрий сульфаты ерітіндісі концентрациясының әсері:  
 $[NaH_2PO_2] - 30 \text{ г/л}; i = 300 \text{ А/м}^2; \tau - 1 \text{ сағ.}$

|                           |    |    |     |     |     |
|---------------------------|----|----|-----|-----|-----|
| $[Na_2SO_4], \text{ г/л}$ | 35 | 70 | 105 | 140 | 175 |
| ТШ, %                     | 71 | 79 | 64  | 56  | 45  |

Электролиз ұзақтығын арттырған сайын, фосфат- иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы бастапқыда күрт өсіп, сонан соң бірқалыпты жоғарылайды (8.15-сурет). Электрохимия заңдылығы бойынша, электролиз ұзақтығы артқан сайын, анод кеңістігінде разрядталатын иондардың концентрациясы азайып, ток бойынша шығым төмендеуі тиіс.



Сурет 8.15 – Гипофосфит- ионының тотығуының ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері:  $[NaH_2PO_2] - 30 \text{ г/л}, [Na_2SO_4] - 140 \text{ г/л}, i = 300 \text{ А/м}^2$

Біздің жағдайымызда, керісінше, ток бойынша шығым артып отыр. Біздің жорамалымыз бойынша, бұл құбылысты электролиз ұзақтығы артқан сайын, анод бетінде түзіліп жатқан катализтік қасиеті бар  $PbO_2$  оксидті қабатының артуымен түсіндіруге болады. Уақыт өткен сайын, электрод бетінде катализатор - қорғасын диоксидінің мөлшері артады. Осыған байланысты, электродтың шынайы беті көбейеді, ал геометриялық ауданы

өзгеріссіз қалады да, ток бойынша шығымның артуына жағдай жасайды.

Зерттеу жұмыстарымызда, гипофосфит-ионының натрий сульфаты ерітіндісінде, қорғасын электродында тотығуына температураның әсері де қарастырылды. Ерітінді температурасы жоғарылаған сайын шектік токтың биіктігі артады. Температуралы-кинетикалық әдіспен анықталған активтендіру энергиясының орта мәні 11,93 кДж/моль шаманы құрады. Бұл жүріп жатқан электрохимиялық реакцияның диффузиялық режимде жүретіндігінің дәлелі. Температура жоғарылаған сайын оттегінің бөліну аса кернеулігі төмендейді.

8.4 - кестеде тотығу процесінің ток бойынша шығымының ерітінді температурасына тәуелділігі берілген. Әдетте, температураны жоғарылатқан сайын бөлшектердің қозғалысы жылдамдап, өзара әрекеттесуі артады да, ток бойынша шығым жоғарылайды.

Кесте 8.4 - Гипофосфит- ионының тотығуының ток бойынша шығымына ерітінді температурасының әсері: ( $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$  - 30 г/л,  $\text{C}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ - 71 г/л,  $i_a$ - 300 А/м<sup>2</sup>,  $\tau$ - 1сағ.)

|                            |    |    |    |    |    |
|----------------------------|----|----|----|----|----|
| Ерітінді температурасы, °C | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| Ток бойынша шығым, %       | 47 | 51 | 53 | 59 | 64 |

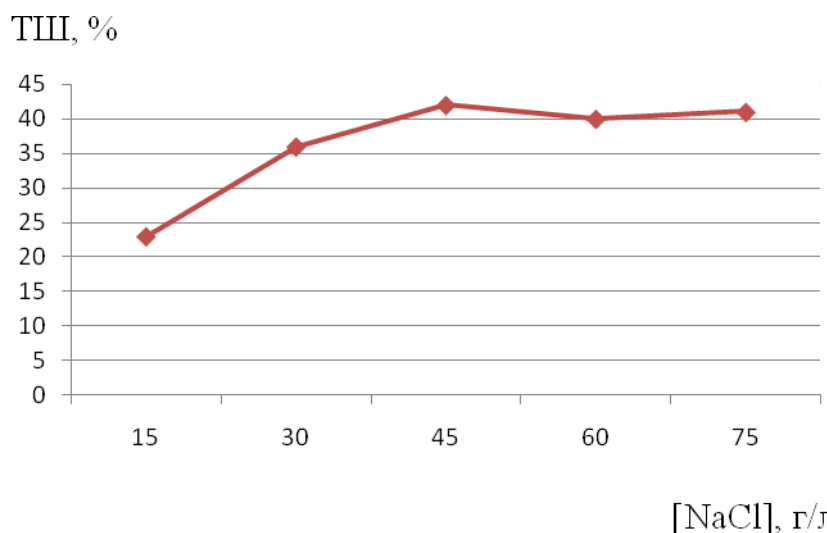
Ерітінді температурасына тәуелді алынған заңдылықтардан Аррениус теңдеуі ( $\lg \text{ТШ} - 1/T$ ) бойынша, активтендіру энергиясының мәні есептелініп, 11.94 кДж/моль шаманы құрады.

Активтендіру энергиясының мәні, гипофосфит- ионының тотығу реакциясы диффузиялық режимде өтетіндігін көрсетеді.

Гипофосфит-ионының натрий сульфаты ерітіндісінде, қорғасын электродында тотығуы, қорғасын анодының поляризациясы кезінде түзілген  $\text{PbO}_2$  қабатының бетінде адсорбцияланған оттегінің есебінен жүреді деп жорамалдауға болады [307].

#### **Гипофосфит-ионының натрий хлориді ерітіндісінде, графит электродында тотығуы**

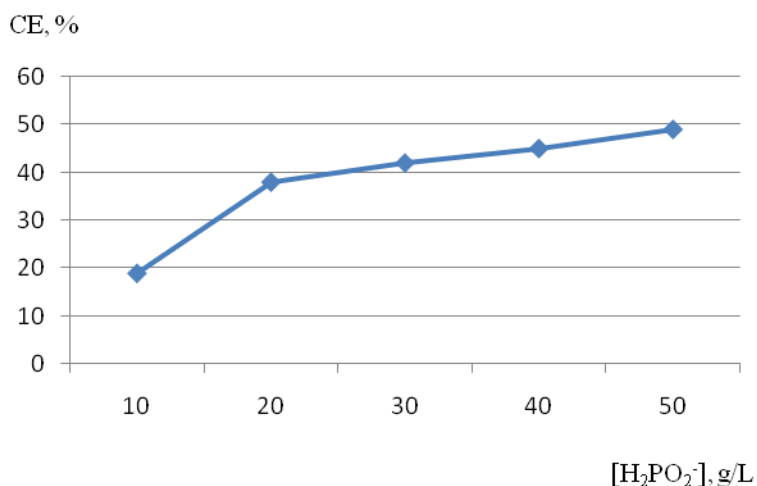
Гипофосфит-ионын анодты поляризациялай отырып тотықтыру, натрий хлориді ерітіндісінде жүргізілді. Алдын ала жүргізілген тәжірибелер нәтижелері, графит электродында  $\text{Cl}^-$  иондарының қатысынсыз, гипофосфит-ионының тотығуының ток бойынша шығымы 6 %-ті құрайтындығын көрсетті. Ал ерітіндіге 5 г/л  $\text{Cl}^-$  иондарын қосқан кезде, ток бойынша шығым айтарлықтай дәрежеде (23%) артты (8.16-сурет). Демек, хлорид- иондары гипофосфит-ионының тотығуына ықпалын тигізеді. Гипофосфит-ионының тотығу жылдамдығының максимальды мәні хлорид-иондарының концентрациясы 45 г/л кезінде байқалады.



Сурет 8.16- Гипофосфит- ионының тотығуының ток бойынша шығымына натрий хлориді ерітіндісі концентрациясының әсері:  $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 20 \text{ г/л}$ ,  $i = 100 \text{ А/м}^2$ ,  $\tau = 1 \text{ сағ}$ .

Бұл жағдайда ток бойынша шығым 43 %-ке жетеді, яғни тотықтырғыш – хлордың түзілу қарқындылығы артып, фосфат- иондарының түзілу процесінің жылдамдығын арттырады. Одан ары  $\text{NaCl}$  ерітіндісінің концентрациясын арттыру, тотығу жылдамдығына онша әсер етпейді. Мұны хлордың бөліну асакернеулігі төмендеуімен түсіндіруге болады.

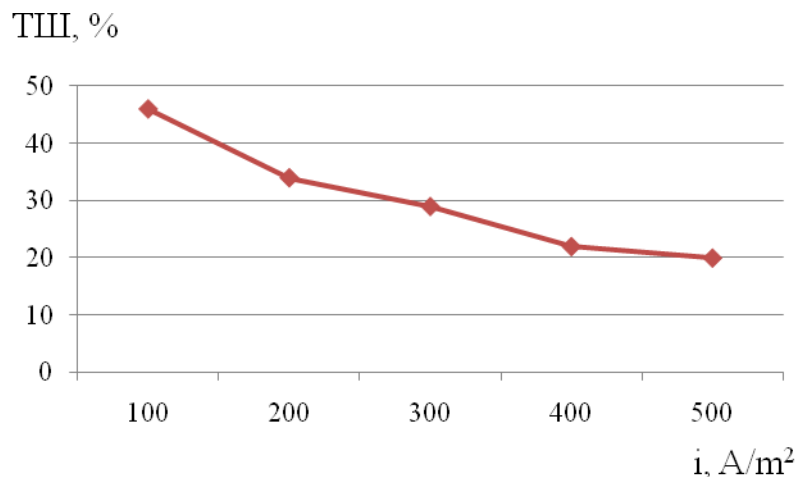
Графит электродында, хлоридті ерітінділерде, гипофосфит- ионының концентрациясының жоғарылауы, тотығу процесінің жылдамдығының артуына септігін тигізді, яғни тотығушы заттың концентрациясы артқан сайын, тотығу реакциясының жылдамдығы да артып, иондардың диффузиялық шектелуі төмендейді (8.17- сурет).



Сурет 8.17- Гипофосфит- ионының тотығуының ток бойынша шығымына, оның бастапқы концентрациясының әсері:  $[\text{NaCl}] = 30 \text{ г/л}$ ,  $i = 100 \text{ А/м}^2$ ,  $\tau = 1 \text{ сағ}$ .

Зерттеу нәтижелері бойынша, гипофосфит- ионының бастапқы концентрациясын 5 г/л-ден 50 г/л-ге дейін жоғарылату, ток бойынша шығымды 49 %-ке дейін арттыруға мүмкіндік берді. Гипофосфит-ионының концентрациясы бойынша реакция реті- 0.6, ал натрий хлориді концентрациясы бойынша- 0.3.

8.18-суретте көрсетілгендей, графит электродындағы ток тығыздығы 100-600 А/м<sup>2</sup> аралығында өзгертілді.



Сурет 8.18 - Гипофосфит- ионының тотығуының ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері: [NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>] -20 г/л, [NaCl]- 30 г/л,  $\tau$ -1 сағ.

Ток тығыздығын арттырған сайын тотығу процесінің ток бойынша шығымы төмендейді. Ток тығыздығы ұлғайған сайын, хлор түзілуі жылдамдығы да артып, оның реакция сферасынан шығып кету мүмкіндігі жоғарылай түседі. Жоғары ток тығыздықтарында хлор газының бөлінуі байқалады.

Гипофосфит-ионның тотығуына электролиз ұзақтығының әсері де қарастырылып, тәуелділік, максимумнан өтетіндігі белгілі болды (8.19-сурет).

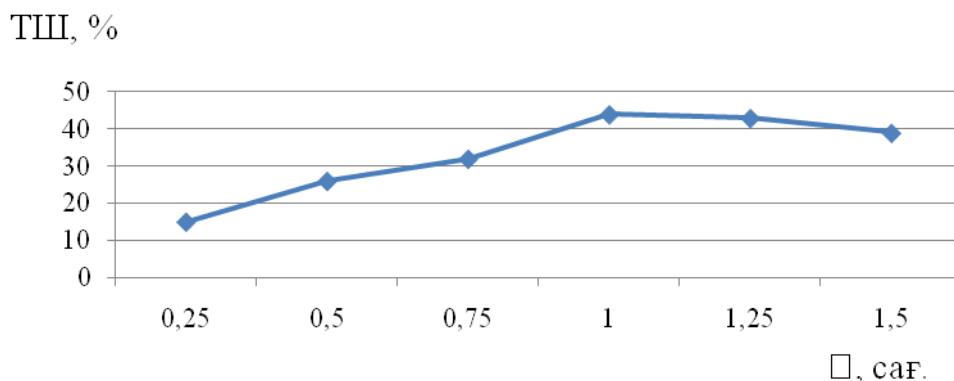
Ол түсінікті де, электролизді ұзақ уақыт жүргізгенде, электролит құрамында тотығушы заттардың концентрациясы біртіндеп азайып, анод төңірегінде диффузиялануы бәсеңдейді.

8.4-кестеде фосфат-иондарының түзілуіне ерітінді температурасының әсері көрсетілген.

Кесте 8.4 - Гипофосфит- ионының тотығуының ток бойынша шығымына ерітінді температурасының әсері

|                            |    |    |    |    |    |
|----------------------------|----|----|----|----|----|
| Ерітінді температурасы, °С | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| Ток бойынша шығым, %       | 38 | 36 | 42 | 49 | 57 |

Ерітінді температурасы жоғарылаған сайын, гипофосфит-ионының тотығуының реакциясының жылдамдығы да артып, соған сәйкес ток бойынша шығым жоғарылайды. Температуралы - кинетикалық әдіспен анықталған активтендіру энергиясының мәні 8.35 кДж/моль. Бұл жүріп жатқан реакцияның диффузиялық режимде өтетіндігін тағы да көрсетеді.



Сурет 8.19 -Гипофосфит- ионының тотығуының ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері ( $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] - 30 \text{ г/л}$ ;  $[\text{NaCl}] - 30 \text{ г/л}$ ;  $i - 100 \text{ А/м}^2$ )

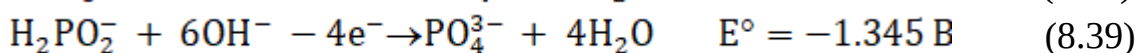
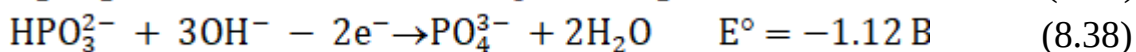
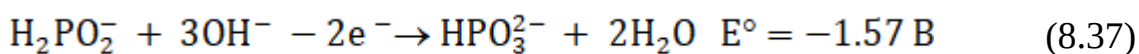
Сонымен, алынған зерттеу нәтижелері, гипофосфит- ионының тотығуы кезінде бөлінген хлор газының каталиттік әсері бар екендігі анықталды және хлоридті ерітінділерде, графит электродында гипофосфит-ионының тотығуы жоғарыда келтірілген (82-85)-реакциялар бойынша жүреді деп тұжырымдаймыз.

#### 8.4.2 Гипофосфит- иондарының сілтілі ортада анодты тотығуы

Әдеби деректерде, фосфорлылау қышқылдың, никель электродында, жоғары температурада, ал палладий электродында калий иодиді қатысында 45% шығыммен тотығатындығы көрсетілген [308].

Кейбір авторлар, натрий гипофосфитінің тотығу дәрежесіне жаңадан тұндырылған никельдің каталиттік әсерін зерттегенде, температураның, тотығу уақытының, ерітінді қышқылдығының және катализатор мөлшерінің әсер ететіндігін анықтаған [309].

Гипофосфит-ионының стандартты потенциалдары мәндеріне сәйкес, сілтілі ортада, электрод бетінде тотығуы кезінде мына реакциялардың жүруі мүмкін [21]:



Ескерте кететін жайт, (8.38)-реакцияның стандартты потенциалы (-

1.345В), Лютер ережесіне сәйкес [294], (8.37, 8.38)- реакциялардың стандартты потенциалдары (-1.57В, -1.12В) арқылы есептелінді.

Гипофосфит- ионының натрий гидроксиді ерітіндісінде, никель электродында тотығуы экспериментті рациональды жоспарлау әдісі бойынша зерттелді [178], анод ретінде- никель, катод ретінде- тотықпайтын темір (1Х18Н10Т) электродтары қолданылды. Жоғарыда келтірілген әртүрлі электрохимиялық параметрлердің әсерін (8.5-кесте) қарастыра отырып, гипофосфит- ионын тотықтырудың тиімді параметрлері анықталды.

Кесте 8.5 - Гипофосфит-ионының анодты тотығуы кезіндегі зерттелетін факторлар мен олардың деңгейлері.

| Факторлар                                               | Факторлар деңгейі |     |      |     |      |
|---------------------------------------------------------|-------------------|-----|------|-----|------|
|                                                         | 1                 | 2   | 3    | 4   | 5    |
| X <sub>1</sub> -ток тығыздығы, А/м <sup>2</sup>         | 100               | 200 | 300  | 400 | 500  |
| X <sub>2</sub> - гипофосфит-ионының концентрациясы, г/л | 10                | 20  | 30   | 40  | 50   |
| X <sub>3</sub> - NaOH ерітіндісінің концентрациясы, г/л | 10                | 20  | 30   | 40  | 50   |
| X <sub>4</sub> -электролиз ұзақтығы, сағ.               | 0.25              | 0.5 | 0.75 | 1.0 | 1.25 |
| X <sub>5</sub> -ерітінді температурасы, °С              | 20                | 30  | 40   | 50  | 60   |

8.20-суретте гипофосфит- ионының тотығуына әртүрлі параметрлердің әсері тәуелділіктері келтірілген.

Ток тығыздығының артуымен гипофосфит- ионының тотығуының ток бойынша шығымы төмендеп отыр (8.20, а -сурет). Бұл заңды құбылыс, яғни ток тығыздығының жоғарылауымен, оттегінің бөлінуі артады:



Процесс жылдамдығына, тотығушы заттың мөлшерінің әсерін қарастырғанымызда, гипофосфит-ионының концентрациясын 10 г/л- ден 50 г/л -ге дейін өзгерту, белгілі мәнге дейін тотығу процесінің ток бойынша шығымының өсуіне мүмкіндік жасап, максимальды мәні - 39.5%-ті көрсетті (8.20, б-сурет). Ерітінді көлемінде гипофосфит- ионының концентрациясының артуы - анод реакциясы кезінде түзілген фосфат-иондары электродпен әрекеттесіп, қиын еритін металл (никель) фосфаттарын түзуі мүмкін. Осының салдарынан, ток бойынша шығым төмендейді деп жорамалдаймыз.

Гипофосфит-ионын тотықтыруда, никель электродын қолдану, калий гидроксиді мен зерттелетін ионның концентрациясын белгілі бір қатынаста жүргізуге мүмкіндік берді (8.20, в-сурет). Бастапқыда, гипофосфит-ионының тотығуына гидроксил-иондарының концентрациялары тікелей әсер етеді, яғни натрий гидроксидінің 30-40 г/л аумағына дейін артып, ток бойынша

шығым максимальды мәнін көрсетеді. Ол сілтінің диссоциациялануының максимальды дәрежесімен және гидроксид-иондарының активтілігінің артуымен байланысты, яғни осы көрсетілген аумақтарда электролит концентрациясының электр өткізгіштігі жоғарылайды да, гипофосфит-ионының тотығу жылдамдығына оң ықпалын тигізеді.

Айта кететін жайт,  $\text{OH}^-$  иондарының жоғары концентрацияларында, электролизден кейін анод беті жасыл түсті жабынмен қапталып қалатындығы байқалды. Анодтағы тұнба, никельдің оттекті қосылыстары деп жорамалдаймыз. Әрине, түзілген тотықтардың құрамы және құрылымы ерітіндідегі сілті концентрациясымен анықталады және процесс жылдамдығының өсуінің баяулауын түсіндіреді. Мұндай тұжырымдар И.М. Осадченко [26] еңбектерінде де келтірілген және ол біздің де жорамалымызды толықтыра түседі.

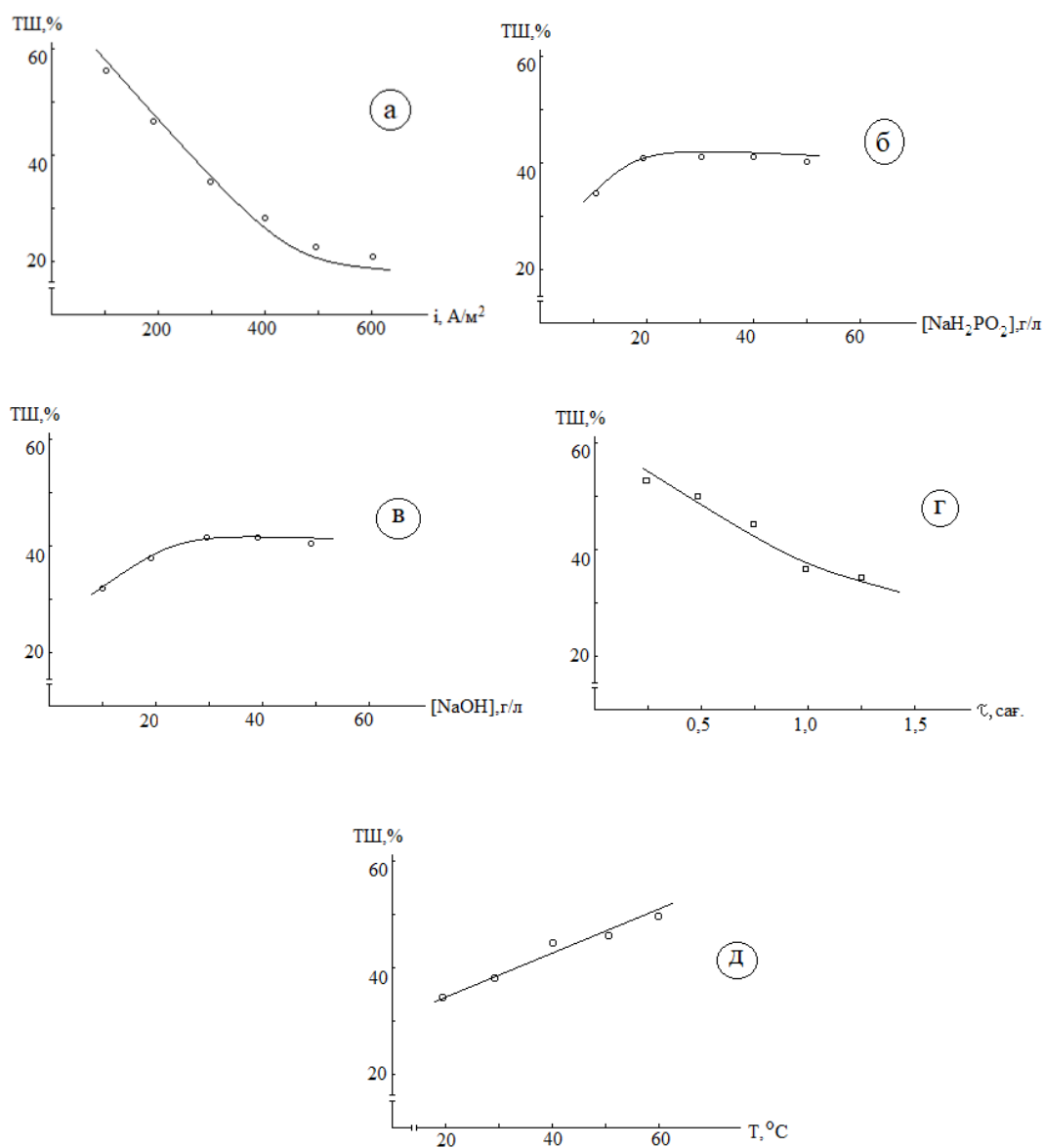
8.20, г-суреттен көрініп тұрғандай, электролиз ұзақтығының артуымен ток бойынша шығым төмендейді. Электролиз барысында, ерітінді құрамындағы гипофосфит-иондарының концентрациясы біртіндеп азая бастайды. Гипофосфит-иондарының тотығуы жоғарыда келтірілген (8.37-8.39) - реакциялар бойынша өтетіндігі белгілі, бұл реакциялардың жылдамдығына анодты аумақтағы гипофосфит-ионының диффузиясы айтарлықтай әсер етеді. Ал электролиз барысында, тотығушы заттың бастапқы концентрациясының азаюы, оның диффузия жылдамдығын және сәйкесінше ток бойынша шығымды баяулатады.

Гипофосфит-ионының тотығуының ток бойынша шығымына температураның әсері зор және процеске оң ықпал ететіндігі зерттеулер барысында анықталды (8.20, д-сурет).

Гипофосфит-ионының тотығуының тиімді шарттары анықталды: ток тығыздығы -  $100-200 \text{ А/м}^2$ , гипофосфит-ионының бастапқы концентрациясы-  $20-30 \text{ г/л}$ , ерітінді концентрациясы-  $30-40 \text{ г/л}$ , ерітінді температурасы-  $50-60^\circ\text{C}$ . Бұл жағдайларда, гипофосфит-ионының тотығуының ток бойынша шығымы-  $95\%$ .

Қарастырылған жағдайларда, катод материалының әсері зерттелмеді, бірақ сілтілі ортада, катод бетінде қара дақтардың пайда болғандығы байқалды, ол металл фосфидтері болуы мүмкін. Осыған байланысты, электрод кеңістіктерін МК-40 катионитті мембранасымен бөліп электролиз жүргізгенде, гипофосфит-ионының тотығуының ток бойынша шығымы 2-3%-ке артты, яғни тотықсыздану реакциясына қатысатын гипофосфит-иондарының мөлшері аз мәнді құрайды.

Сонымен, алғаш рет, гипофосфит-ионының натрий гидроксиді ерітіндісінде, никель электродында тотығуы зерттелді. Жүргізілген тәжірибелер бойынша, зерттелген факторлардың тиімді параметрлері анықталды. Сондай-ақ, гипофосфит-ионының электрохимиялық тотығуына тек электрод материалы ғана емес, ерітінді табиғаты да әсер ететіндігі анықталды.



Сурет 8.20 – Сілтілі ортада гипофосфит - ионының тотығуының ток бойынша шығымына электрохимиялық параметрлердің әсері

Сонымен, гипофосфит-ионының натрий гидроксиді ерітіндісінде, никель электродында анодты тотығуын (192-194) теңдеулермен көрсетуге болады.

## **9 ЭЛЕКТРОХИМИЯ ҒЫЛЫМЫНЫҢ ДАМУ ТАРИХЫ ТУРАЛЫ ЖӘНЕ ӨНДІРІС МӘСЕЛЕЛЕРІ ЖӘНЕ ХАЛЫҚ ШАРУАШЫЛЫҒЫ ҚАЖЕТТЕРІН ШЕШУДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТӘСІЛДЕРДІҢ ОРНЫ**

Электрохимия – химиялық физика мен физикалық химияның бөлігі. Бұл ғылым тепе теңдің күйедгі де, бөлік шекарасында және фаза көлеміндегі реакциялардың жүруі кезінде де конденсирленген фазалардағы қозғалғыш зарядталған бөлшектер арасындағы әрекеттесулердің барлық формаларын қамтиды. Электрохимияның дұрыс орынды анықтамасына ерітінді көлеміндегі тотығу-тотықсыздану реакциялары кіреді. Электрохимияның ғылым ретінде дамуының келешегін анықтау үшін оның электрохимиялық өндіріспен өзара байланысын ашып алу қажет. Электрохимиялық өндіріс ұзақ уақыт бойы керітартпа болып келді. Айта кететін жайт, электрохимиялық өндірістің негізі қолданбалы электрохимия болып табылады, дамудың алғашқы сатыларында тек қарапайым теориялық заңдылықтар: Фарадей заңы мен Ом заңы қолданылды. Электрохимияның дамуы туралы қысқаша былай деуге болады: адамзат электролиз туралы XVII ғасырдың аяғында білді. XVIII ғасырдың ортасында электрохимия бойынша бірқатар маңызды жұмыстар пайда болды және Фарадей электрохимияның іргелі заңдарын қалыптастырды, бірақ бұған қарамастан химиялық өнімдерді өндірістік алуда электрохимиялық тәсілдерді қолдану тек XIX ғасырдың 80-ші жылдары ғана басталды. Мұндай кешеуілдеуді әртүрлі себептермен түсіндіреді, себептердің арасында жеткілікті жоғары қуатты тұрақты токты өндірістік генераторлардың болмауы айтарлықтай орын алады.

Алайда электрохимияның қолданбалы аспектілері жеткілікті жылдам қарқынмен дами бастады.

1800 жылы В.Никельсон және А.Карлейль (Англия) вольт бағанында алынған ток көмегімен суды ыдыратты. Тұздардың ерітінділерін электролиздеу кезінде металл тұнбаларының түзілуі В. Никольсон және А. Карлейль, В. Крюйкшенк (Англия), В. Грюнер, В. Бекман (Германия), Ш.Б. Дезор (Франция) және И.Ган (Швеция) жүргізген тәжірибелерде анықталды.

1807 жылы Х. Дэви (Англия) балқымаларды электролиздеу арқылы натрий мен калийды бөліп алды.

1802 жылы Ресейде В.В. Петров сол кезде өте қуатты батареяны жасады, ол бірнеше кезектесіп жалғасқан гальваникалық элементтерден тұрады, және оның көмегімен суды, қорғасын, қалайы, сынап тотықтарын, сондай-ақ, органикалық қосылыстарды электролиздеу бойынша зерттеулер жүргізді. 1838 жылы ресейлік академик Б.С. Якоби өздері жасаған электролизбен рельефті бұйымдардың көшірмелерін алу тәсілін туралы баяндады, ол тәсіл гальванопластика деп аталды. Б.С.Якобидің жаңалығы үлкен қызығушылық туғызды. Сонымен, 1842 жылдан 1844 жылға дейін Петербургте гальванопластика, алтындау және күмістеу салалары бойынша алты кітап жарық көрді. Олардың арасында бірінші кітап А.Ф. Грековтың

«Теоретическое и практическое руководство к золочению, серебрению, платинированию, лужению» кітабы (1842) болды.

1844 жылы князь В.Ф. Одоевский, жазушы, композитор, критик «Гальанизм в техничсеком применении» кітабын жазды. Ал 1839 жылы гальванопластика мемлекеттік қағаздарды басу және көркем бұйымдарды жасауда кең қолданыс таа бастады. Князь П.Р.Багратион темірцианды ерітінділерден алтындауды зерттеді. Академик Э.Х. Ленц гальванопластика тәсілімен медальондар жасаса, оның ұлы Р.Э.Ленц темірді электротұндыруды зерттеді.

Хлорды алудың электрохимиялық тәсілі бойынша алғашқы патентті 1851 жылы ағылшын Уатт алған болатын. Сілтілік металдардың хлоридтерінің сулы ерітінділерін электролиздеу бойынша қызықты тәжірибелерді ХІХ ғасырдың 70-ші жылдары орыс ғалымдары П.Н. Яблочков және Н.Г. Глухов жүзеге асырды. Олар тұрақты электр тоғымен ас тұзын ыдырату жолымен хлор мен күйдіргіш сілті алу үшін өндірістік қондырғы жасады. Кейінірек, 1879 жылы Н.Г.Глухов Ф.Ващукпен бірге хлорды алудың электрохимиялық тәсілін патенттеді және 1890 жылы Германияда алғашқы ас тұзы ерітіндісін электролиздеу бойынша өнеркәсіптік қондырғысы іске қосылды.

Ресейде 1900-1901 жылдары Донец сода зауытында және Славянскіде электролиз жолымен хлорды алғаш өндіру басталды. Бұл химиялық тәсілдердің біртіндеп қысқаруына және электрохимиялық өндірістердің толық үстемдік етуіне әкелді. ХІХ ғасырдың басында ұлы химик Д.И.Менделеев алғашқылардың бірі болып электр тогы көмегімен химиялық қосылыстарды алу тәсілдерінің баяу дамуының негізгі себептерін байқады және электр энергиясы арзан болған кезде бұл тәсілдердің жедел дамидынын жорамалдады. Ол: «Жағар май, жел, су және табиғатың басқа да күштерін пайдаланып, динамомашиналардың көмегімен гальваникалық токты алу және мүмкіндіктердің арқасында токты алыс қашықтықтарға жүргізу біртіндеп, бірақ тұрақты түрде қысқарады және арзандайды, көптеген күрделі денелердің электролиттік ыдырауы үлкен маңызға ие болады және электротехника көптеген химиялық өндірістерде практикалық мақсаттарға пайдалануға күннен күнге үлкен сұранысқа ие болады» - деген болатын. Д.И.Менделеевтің айтқан болжамы 19-шы ғасырдың екінші жартысында жүзеге аса бастады, және электрохимия - химиялық және гидроэлектрометаллургиялық өнеркәсіптерде анағұрлым лайықты орнын ала бастады.

Қазір ғылым мен өнеркәсіптің болашағы электрохимиядан бөлінбейтіндігі анық белгілі. Қазіргі таңда электрохимиялық өндіріс барлық елдердің өндірістік дамуында көрнекті орын алған. Сулы ерітінділерді электролиздеу, мыс, мырыш, никель, кобальт, қалайы, қорғасын, сурьма, марганец, хром, темір, кадмий, алтын, күміс сияқты металдарды алуда қолданылады, электрохимиялық тәсілді металл ұнтақтарын алуда, сондай-ақ, бейорганикалық қосылыстарды синтездеуде қолданады [310-317].

Электрохимиялық тәсіл, металл бұйымдарды коррозиядан қорғау мақсатында басқа металдармен қаптау немесе декоративті түр, қаттылық немесе басқа қасиеттер беру үшін гальванотехниканың процестерінде кең қолданыс тапқан.

Электролиз - металдарды құймалармен қаптау, тотықтандыру және электрохимиялық өлшемдік өңдеу үшін қолданылады. Машина жасаудың бірден-бір саласы металды бұйымдардың беткі қабатын электрохимиялық өңдеусіз жүзеге асырылмайды. Сулы ерітінділерден электролизбен алуға болмайтын жекелеген металдар және элементтерді (алюминий, магний, кальций, натрий, калий, қиын балқитын және сирек металдар) балқытылған тұздарды электролиздеу арқылы алады. Жекелеген жағдайларда, мысалы, фтор өндірісінде, электролиз әдісі оны алудың жалғыз жолы болып табылады.

Органикалық қосылыстарды алудың электрохимиялық тәсілдері күннен күнге дамуда. Сондай-ақ, электролиз суды тұзсыздандыруда қолданылады, бұл таза және ерекше таза материалдарды алу мәселелерімен тығыз байланысты.

Бірқатар жағдайларда, электрохимиялық тәсілдерді қолдану, өнеркәсіптің басқа салаларына да айтарлықтай әсер етеді. Мысалы, хлоридтерден хлорды электрохимиялық өндірудің жедел өсуі, бірқатар елдерде каустикалықтан кальцинирленген сода алудың электрохимиялық емес тәсілінің қысқаруына әкеледі. Және бұл түсінікті де: каустикалық сода электролизбен хлор алу кезінде қосымша өнім болып табылады.

Электролиздің өнеркәсіптік процестерінің барлық өсуші мәні АҚШ-да жүргізілген экономикалық талдаудың мәліметтерімен жақсы үйлеседі. Жекелеп алғанда, жарияланған мәліметтер бойынша химиялық өнеркәсіп өнімдерінің жалпы айналымының 10 пайыздан жоғары құрайды делінген. Сондай-ақ, электрохимиялық өнеркәсіптің өсу келешегі электр энергиясы өндірісінің өсуімен және оның құнының төмендеуімен тығыз байланысты. Дамыған өнеркәсіптік елдерде қазіргі таңда электр энергиясын өндіру әрбір он жыл сайын екі есеге, ал дамушы елдерде үш есеге артуда.

Электрохимия халық шаруашылығына қажетті өнімдер алуда, атап айтқанда, электрохимиялық синтезде ерекше роль атқарады. Электрохимиялық синтез ретінде электролиз көмегімен бейорганикалық немесе органикалық заттар алуды түсінеді. Осы анықтамаға электролиздің барлық жағдайлары сәйкес келеді, бірақ жай заттарды алумен байланысты электрохимиялық процестер (суды электролиздеу арқылы сутегі және оттегі алу, хлор өндіру, металдарды электротұндыру және т.б.) жеке қарастырылады.

Электрохимиялық синтездің негізін анод және катодта жүретін тотығу және тотықсыздану реакциялары құрайды. Электрод бетіне түскен заттардың молекулалары немесе иондары электрлік күш әсеріне ұшырайды, ол олардың құрылымына терең өзгерістер әкелуге қабілетті. Электрохимиялық реакция жүретін электрод маңы қабатының қалыңдығы электрод потенциалы 1В

кезінде шамамен  $10^{-6}$  см құрайды, потенциал градиенті 106 В/см шамасын құрайды.

Сонымен, электролиз заттарға әсер ететін қуатты құрал болып табылады. Қазіргі уақытқа өнеркәсіптерде бейорганикалық өнімдерді анодта электросинтездеу процестері анағұрлым дамыды. Мысалы, өнеркәсіптерде электросинтез нәтижесінде хлордың оттекті қосылыстарын (гипохлориттер, хлораттар, перхлораттар және хлор қышқылы); марганецтің оттекті қосылыстарын (белсенді марганец диоксиді, перманганаттар), асқын тотықты қос күкірт (асқын күкірт) қышқылын және оның тұздары және олардан алынған сутегінің асқын тотығын; бураның карбонатты ерітінділерді электролиздеу кезінде – пероксобораттар, калий гексацианоферратын (II) (сары қанды тұз) электрототықтыру кезінде калий гексацианоферратын (III) (қызыл қан тұзы) және басқалар алынады. Сілтілік металдардың хлоридтерінің ерітінділерін электролиз арқылы күйдіргіш сілті, сутегі және хлорды алады; судың сілтілі ерітіндіні электролиздеу арқылы сутегі, оттегі және ауыр су және т.б. алады [137].

Хлораттар мен перхлораттар мен перхлораттарды өндіру үшін, негізінен, электрохимиялық тәсілдер қолданылады, себебі техико-экономикалық көрсеткіштер бойынша осы өнімдерді алудың химиялық тәсілдері электрохимиялық тәсілдерге айтарлықтай орын береді. Бірақ, кальций хлораты мен бертолет тұзы негізінде дефолианттарды өндіруді белгілі бір жағдайларда өндірістің химиялық тәсілдерін қолданып жүргізген тиімді. Кальций гипхлориттері және натрий гипохлоритінің негізгі мөлшерін химиялық тәсілдермен өндіреді, бірақ соңғы жылдары, әсіресе теңіз суын, минералдандырылған хлоридті жерасты суларын немесе құрамында натрий хлоридінің айтарлықтай мөлшері бар өндірістік ағызынды суларды электролиздеп натрий гипохлориті ерітіндісін алуда электрохимиялық өндіріс айтарлықтай кеңеюде.

Өнеркәсіпте органикалық заттарды электрохимиялық синтездеуді қолдану туралы мәселелер ғылыми әдебиеттерде 40 жылдан астам уақыттан бері талқылануда. Әрине, осы жылдары химиялық технологияда үлкен өзгерістер болды. Электр энергиясы айтарлықтай арзандады және қолжетімді болды, химиялық аппарат жасауда және өндірістік процестерді автоматтандыруды бақылауда үлкен жетістіктерге қол жеткізілді. Фармацевтикалық химияда көптеген жаңалықтар ашылды, құрамында хлор және фтор бар органикалық өнімдер өндіретін өнеркәсіптер жедел дамуда. Өнеркәсіптерде электролиз арқылы тетраэтилқорғасын, пропилен тотығы, себацин қышқылы және динитриладипин қышқылы (ДАҚ) және басқалар алынуда. Химияның осы барлық салалары шикізат пен материалдардың өте аз шығынымен тазалығы өте жоғары өнімдер алуға мүмкіндік беретін өндірістің тиімді тәсілдеріне мұқтаж.

Бірақ, органикалық заттарды электролиздеудің өнеркәсіптік мұқтаждықтарын бағалау кезінде әлі күнге дейін бірнеше ондаған жыл бұрын қалыптасқан түсініктер аясында өрбиді.

Электролиз процестері талдаудың электрохимиялық тәсілдерін жүзеге асыруда қолданылады. Электрохимиялық тәсілдер радиоэлектронды және кибернетикалық схемаларда қолданылатын электрохимиялық жүйе құрайтын жартылай өткізгіштік техникада, хемотроникада қолданыла бастады. Электрохимиялық қабылдағыштар электр энергиясының көздерін даярлауда кең қолданыс тапқан. Кейбір мәліметтерге сәйкес, жер шарындағы химиялық ток көздерінің жалпы қауып барлық электр станцияларының қуатынан асып түседі екен.

Бейорганикалық және органикалық заттарды синтездеудің электрохимиялық тәсілдерінің артықшылықтарына келесілерді жатқызуға болады:

- соңғы өнімді ластайтын, салдарынан оны тазарту кезінде өнім мөлшерін жоғалтуға әкелетін тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыштардың қатысынсыз тотығу немесе тотықсыздану реакцияларын жүргізу;

- электролиз жолымен химиялық тәсілдермен іс жүзінде жүргізуге болмайтын процестерді жүргізуге болады, сонымен бірге, өнімнің анағұрлым жоғары шығымын алуға болады;

- электролиз жағдайларын өзгерте отырып, процестің бағыты мен жылдамдығын басқаруға болады, яғни бір шикізаттан әртүрлі табиғатты және құрамды, мысалы, катиондары әртүрлі тотығу немесе тотықсыздану дәрежелеріне ие тұздар алуға болады;

- электрохимиялық тәсілдерді қолдану кезінде көптеген жағдайларда, химиялық синтездерде жүргізілетін операциялардың санының қысқаруының арқасында синтез технологиясы қысқарады. Осыған байланысты, технологиялық тізбектегі звенолар саны, негізгі және қосалқы аппараттар саны және ұызмет жасайтын қызметкерлердің саны қысқарады;

- тотығу немесе тотықсыздану процестері, яғни электросинтез процесін үздіксіз жүргізуге болады;

- өндірісті бақылау айтарлықтай қысқарады, сондай-ақ, еңбек шарты жақсарады.

Электрохимиялық синтездің негізгі кемшілігі, әдетте өндірілетін өнімнің бірлігіне электр энергиясының үлкен шығыны болып табылады.

Ғылымның кез келген саласы сияқты электрохимия ғылымының дамуы үшін іргелі зерттеулер қажет. Бұрынғы КСРО республикаларында электрохимия саласындағы зерттеулер академик А.Н.Фрумкиннің ұсынысымен басталған – ды. Бұл зерттеулер теориялық аспектілерге (органикалық заттардың сынапта және басқа металдарда адсорбциялық сандық теориясы дамыды; адсорбцияға металл табиғатының әсерінің себептері түсіндірілді; органикалық заттардың электрохимиялық айналуының кинетикасына адсорбцияның әсері бойынша, соның ішінде А.Н.Фрумкин теория жүзінде жорамалдаған заңдылықтар жасалды), сондай-ақ, практикалық қосымшаларды қамтыды.

Қазақстан Республикасында, қазіргі таңда электрохимиялық процестер тәсті металлургияда кең қолданыс тапқан. Әсіресе, мысты

электрографинирлеу (Балқаш, Жезқазған қалалары), мырышты электроэкстракциялау (Өскемен), алюминийді электролиздеу (Павлодар) атап өтуге болады [137].

Басқа тәсілдер сияқты электрохимиялық тәсілдер де процестердің технико-экономикалық көрсеткіштерін жоғарылату үшін әрдайым жаңа жолдарды табу арқылы дамып отыруды талап етеді. Ал электрохимиялық процестерді дамытудың жаңа белгілі бір тиімділіктеріне жету үшін электрохимияның мәнін жақсы түсіну қажет. Шындығында «электрохимия» сөзі нені қамтиды? Ұлы Майкл Фарадей өз дәуірінің тәжірибелік білімінің екі бұтағы арасындағы байланыстырушы звеноны көрді: физика – энергия және оның түрленуі туралы ғылым және химия – материя және оның түрленуі туралы ғылым. Гальвани тірі емес табиғат пен оның түрленуі туралы екі басты ғылым – физика мен химияны байланыстыратын өмірдің құпиясының кілтін меңгерген пән ретінде көрді. Бірінші ток көзінің - Вольт бағанының пайда болуы – жаңа технологияның туындауына әкелді, ол кейіннен электрохимия деген атқа ие болды. Өте жақын уақыттан соң, Вольттың гальваникалық элементі пайда болғаннан соң басқа ғалымдар электрохимияны химиялық энергияны басқару мүмкіндігін алу үшін молекулалар мен иондарды белсендірудің тиімді әдістерінің бірі ретінде көрді [318].

Әлемнің жетекші электрохимиктерінің көрнекті өкілі Д.Бокрис электрохимия жөнінде «... бұл осы күнге дейін толық даму алмаған ғылым, яғни электрохимиялық зерттеулерге үлкен қаражат салынғанда электрохимиядан анағұрлым үлкен практикалық және теориялық маңызды нәтижелер алуға болатын еді» - деген болатын. Ал басқа ұлы ғалым – академик-электрохимик А.Н.Фрумкин «электрохимия, біршама толық бағаланбаған ғылым. Электрохимиялық ғылым басқа ғылыми бағыттармен – полимерлер химиясы, катализ, мұнай химиясымен және т.б. қатар үлгілерге сәйкес өзінің заңды орнын алғанын қалар едім...» - деп жазған. Сондай-ақ, ол: «Мен шамамен гетерогенді катализдің үлкен маңызын, әсіресе мұнай химиясының басым ролін түсінемін. Жай ғана мен Афродита мұнайдан емес, теңіз көбігінен, яғни электролиттің құрылымданған ерітіндісінен шыққанын еске салғым келеді» - деп айтқан екен [319].

## 10 БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗДЕУ САЛАСЫНДАҒЫ ЗЕРТТЕУЛЕРДІҢ ЗАМАНАУИ ЖАҒДАЙЫ

Өткен ғасырдың екінші жарты жылдығынан бастап бейорганикалық және органикалық заттарды синтездеу кезінде жүретін электродты процестерді зерттеуге ерекше көңіл бөлінді. Осыған байланысты, қазіргі таңда - химиялық технологияда химиялық және металлургиялық өндірістерге, сондай-ақ, халық шаруашылығына қажетті өнімдер алу электрохимиялық процестерге тиесілі. Сонымен, сілтілік металл хлоридтерінің сулы ерітінділерін электролиздеп аздаған мөлшерде күйдіргіш сілті, сутегі, хлор және ауыр су ала бастады. Сондай-ақ, өнеркәсіптік жағдайларда электросинтез негізінде хлор қосылыстарын: гипохлораттар, хлораттар, перхлораттар және хлор қышқылын; марганец қосылыстарын: марганецтің белсенді диоксидін, перманганаттар; асқын күкірт қышқылын және оның тұздарын және олардан сутегі асқын тотығын алады. Катодта электрототықсыздандыру процестерін қолданып натрий гидросульфаты және гидросиламин сияқты қосылыстарды синтездеуге болатындығы анықталды.

Соңғы 30-40 жыл барысында келесі авторлардың Якименко Л.М., Серышев Г.А. [320], Джафаров Э. Томилов А., Фиошин М. [321], Фиошин М.Я. [322], Теодорадзе Г.А., Аврерьяков Н.М. [323], Фиошин М.Я., Смирнов М.Г. [324], Фиошин М.Я., Павлов В.В. [325], Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.В. [326], Башев А. [137] және басқалардың монографиялары мен оқулықтары жарық көрген.

Әдеби ізденістер көрсеткендей, соңғы 10 жылда осы бағытта жаңа монографиялар жоқ десе де болады. Бірақ бірқатар жарияланымдар баршылық.

Қазақстан Республикасының ғылыми-зерттеу институттарында және жоғары оқу орындарында бейорганикалық қосылыстарды синтездеу саласында зерттеу жұмыстары негізінде Д.Н.Абишев атындағы химия-металлургиялық институтында (Қарағанды қ.), Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университетінде (Алматы қ.), Қ.А.Яссауи атындағы халықаралық қазақ-түрік университетінде (Кентау қ.) және Д.В.Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институтында (Алматы қ.) жүргізілді. Органикалық қосылыстарды электрохимиялық синтездеу саласындағы зерттеу жұмыстары Органикалық синтез және көмір химиясы институтында (Қарағанды қ.) жүргізілуде.

Қазақстандық ғалымдар келесі қосылыстарды синтездеудің жаңа электрохимиялық тәсілдерін жасаған, олар СССР авторлық куәліктерімен және ҚР патенттерімен қорғалған:  $\text{Cu}_2\text{O}$  [327],  $\text{CuO}$  [328],  $\text{CuCl}$  [329],  $\text{CuSiO}_3$  [330,331],  $\text{PbSO}_4$  [332],  $\text{Cu}_2\text{Se}$  және  $\text{Ag}_2\text{Se}$  [333],  $\text{Na}_2\text{S}$  [334],  $\text{Na}_2\text{S}_n$  [335],  $\text{H}_2\text{S}$  [336],  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [337],  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  [338],  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  [339],  $\text{Cu}_2\text{S}$  [340], платинахлорсутекті қышқыл [341], палладий хлориді [342], калий тетрапалладиаты (II) [343],  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  [345],  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  [346],  $\text{TiCl}_4$  [347],  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]$  [348],  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  [349], аммоний парамолибдаты [350], мыс

фосфиді [351], никель фосфиді [352], кобальт фосфиді [353],  $\text{AsH}_3$  [354] және басқалар.

Жақын және алыс шетел ғалымдары бейорганикалық қосылыстарды синтездеудің бірқатар электрохимиялық тәсілдерін жасаған:

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов және басқалар [355] сулы ерітінділерде  $\text{CdSe}$  нанобөлшектерін электрохимиялық синтездеу жағдайын жасады және анықтады. Кадмий селенидінің нанобөлшектері коллоидты ерітінділер, жабын және ұнтақ түрінде құрамында 0,1 моль/л  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  және концентрациясы 0,75 - 0,15 моль/л болатын  $\text{CdSO}_4$ , құрамы 0,1 моль/л  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , 0,1 моль/л  $\text{CdSO}_4$  және 3 моль/л  $\text{NH}_4\text{OH}$  болатын аммиакты сулы электролиттен үздіксіз және импульсты электролизбен алынған.

А.К.Болвако өз қызметкерлерімен бірге [356]  $\text{HClO}_4$  ерітіндісінде  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$  анодында озонды электрохимиялық синтездеу процесін зерттеген. Озонды синтездеу процесі үшін анағұрлым тиімді анод материалдарының бірі  $\text{PbO}_2$  екендігі көрсетілген.

Келесі еңбекте [357] дифрагмалы электролизердің анодты камерасында иридий және рутений оксидтерімен қапталған титан анодында 1-5%-ті сулы ерітінділерде сульфаттарды тотықтыру жолымен персульфаттар түрінде активті оттегіні электрохимиялық түрлендірудің жағдайлары табылған. Көрсетілген аниондарды электросинтезінің оптималды параметрлері: ток электролитті берудің 2,6 – 5,3 л/мин жылдамдығындағы ток тығыздығы 4-6  $\text{A}/\text{cm}^2$ .

М.К. Смирнов, В.В. Турыгин және басқалар [358] мышьякты (III) электрохимиялық тотықсыздандыру арқылы мышьякты сутекті (арсин) синтездеу тәсілін ұсынған. Препаративті электролизді фильтр –престі электролизерде 25-53°C, катодты ток тығыздығы 0,2  $\text{A}/\text{cm}^2$  кезінде жүргізді.

[359] жұмыста анод және катод кеңістіктері бөлінген электролизерде ақ фосфордан Ni, Co, In, Pd, Rh фосфидтерін электрохимиялық синтездеу тәсіл ұсынылған.

Фосфордың төменгі қосылыстарын (фосфорлылау және фосфорлы) электрохимиялық тотықсыздандыру жолымен фосфин ( $\text{H}_3\text{P}$ ) синтездеу мүмкіндігі [360] еңбекте қарастырылған. Фосфиннің максималды ток бойынша шығымы (5,5%) этиленгликольдегі фосфорлылау қышқылы ерітіндісінде қорғасын ктаодында алынған.

[361] еңбекте сирек-жер металдардың боридтерін ( $\text{EuB}_6$ ,  $\text{AgB}$ ,  $\text{MoHBy}$ ,  $\text{NdB}_4$ ,  $\text{NdB}_6$ ) электрохимиялық синтездеу ұсынылған.

В.В.Турыгин өз қызметкерлерімен [362] германий диоксидінің сілтілі сулы ерітінділерінен тотықсыздандыру жолымен германий гидридін ( $\text{GeH}_4$ ) электрохимиялық синтездеудің физика-химиялық негіздерін ұсынған. Тәжірибе нәтижелері ток тығыздығы 0,2  $\text{A}/\text{cm}^2$ -ден бастап германий гидридіннің ток бойынша шығымы ток тығыздығына тәуелді еместігі көрсетілді.

[363] жұмыс авторлары 1023 К температура және катодты ток тығыздығы 0,25  $\text{A}/\text{cm}^2$  кезінде, кремниймен (анод) контактідегі  $\text{NaC} - \text{KCl}$ -

NaF (10 мас%) -K<sub>2</sub>HfF<sub>6</sub> (5мас%)—K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (мас%) балқымасын гальваностатикалық электролиздеу кезінде күміс катодында құрамы HfSi<sub>2</sub> болатын гафний силицидінің түзілуін көрсеткен.

[364] еңбекте нанотүтікшелерді синтездеудің электрохимиялық тәсілін жасады. Көміртекті нанотүтіктерді алудың басқа тәсілдермен салыстырғанда электрохимиялық тәсілдің ерекшелігі мынада: электросинтезді төменгі температураларда жүргізуге болады.

Катод материалы ретінде аморфты көміртегі орнына графитті қолдану да көміртекті нанотүтіктердің түзілуіне әкеледі. Қазақстанда бейорганикалық қосылыстарды электрохимиялық синтез бойынша өндірісте өндіру өте аз. Бұрын Павлодар химиялық зауытында сұйық сынап катодын қолданып газ түріндегі хлор және натрий гидроксиді көп мөлшерде өндірілетін. Сынаппен қоршаған ортаның ластануына байланысты өндіріс тоқтатылған. Қазіргі таңда осы зауыт диафрагмалы электролизерде қатты катодтарды қолданып іске қосу басталды. 2003 жылы Кентау қаласында су тазарту станциясында жарты жыл бойы натрий және кальций гипохлориттері өндірілді.

Профессор А.Баешовтың ғылыми жетекшілігімен көптеген қосылыстарды стационарлы және стационарлы емес токтармен поляризациялау арқылы синтездеу жолдары жасалған және олардың жаңалықтары көптеген патенттермен қорғалған.

## ҚОРЫТЫНДЫЛАР

Фосфор - диэлектрик, сол себепті, бұл элементті электрохимиялық жолмен тотықтыру немесе тотықсыздандыру мүмкін емес деп есептеліп келген. Сондықтан да бұл заттың электрохимиялық қасиеті органикалық ерітінділерде жан-жақты зерттелген.

Ақ фосфордың сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиетін жан-жақты зерттеуді алғаш болып іске асырдық деп есептейміз. Біздің алдын ала жүргізген зерттеу жұмыстарымыз кез келген ток өткізбейтін заттарды электрод бетіне тікелей жанастырғанда (контакт болғанда) олар тотыға да немесе тотықсыздана да алатындығын көрсетті, әрине бұл процестердің жүруі термодиналық тұрғыдан мүмкін болса.

Мысалы, қызыл фосфордың электрохимиялық қасиетін полярограмма арқылы зерттеу үшін, өзіміз ұсынған арнайы қыспалы және фосфор-графит композициялық электродтары қолданылды (бұл электрод патенттермен қорғалған). Бұл электродтарда ток бергішке тікелей жанасып (контактыда) тұрған фосфор, электрод поляризациясына байланысты тотыға да, тотықсыздана да алады. Оны біздің тәжірибе нәтижелеріміз анықтап отыр.

Ал жоғары температураларда (40-60°C) элементті ақ немесе сары фосфор, механикалық араластырғыштың әсерінен дисперсті күйге айналып, бұл бөлшектер анодқа немесе катодқа соқтығысып «Redox» реакцияларына ұшырай алады.

Ақ, сары және қызыл фосфордың электрохимиялық қасиеттері арнайы электродтарда потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы және гальваностатикалық режимде электролиз жүргізу арқылы зерттелді. Элементті фосфордың электрохимиялық активтілікке ие екендігі көрсетілді.

Фосфор шламын әртүрлі жағдайда стационарлы және стационарлы емес токтармен поляризациялап, оның фосфит-, фосфат күйлеріне дейін тотықтыруға болатындығын зерттеу нәтижелері көрсетті.

Қышқылды ерітінділерде титан (IV) иондары қатысында фосфор шламын катодты поляризациялау арқылы шлам құрамындағы элементті фосфорды бөліп алуға болатындығы айқындалды. Дәл осындай құбылыс фосфор шламын өте үлкен кернеудегі электр токтарымен өңдеу кезінде орын алатындығы көрсетілді.

Бұл жоғарыда көрсетілген зерттеу нәтижелері, фосфор шламын электрохимиялық әдістермен өңдеу арқылы халық шаруашылығында қажетті фосфор тыңайтқыштарын алуға мүмкіндік береді. Ал қалдық болып табылатын фосфор шламындағы элементті фосфорды бөліп алу, өндірісте өндіріліп жатқан фосфордың мөлшерін көбейтуге өз үлесін қосады.

Элементті фосфор мен мыс (II) иондарының әсерлесуі нәтижесінде диспропорциялану реакциясының орын алуы әлемде алғаш болып айқындалды. Осы реакцияның нәтижесінде фосфор шламындағы фосфор мөлшерін анықтаудың – ең қарапайым, оң оңай және ең қауіпсіз әдісі

жасалды. Бұл анализ тәсілі өндіріске ендірілді. Жаңалығы патентпен қорғалды. Оригиналді, пионерлі шешімдер орын алғандықтан бұл патентке «фосфор шламындағы фосфорды анықтаудың Букетов-Баешов» әдісі деген ат қойды.

Фосфор шламын анод кеңістігінде мыс электродын қолданып өңдегенде – мыс фосфидінің және фосфор қышқылының түзілетіндігі көрсетілді. Мыс фосфиді техника саласында, күмістің орнына қолданылатын өте қажет қосылыс. Ал, фосфор қышқылы – ауыл шаруашылығында тыңайтқыш алуға қажетті негізгі реагенттердің бірі.

Мыс фосфидін алу өндірістік сынақтан өтті. Оны кез келген уақытта өндіріске енгізуге болады.

Кейінгі зерттеулер нәтижелері фосфор шламын қолдану арқылы никель және кобальт фосфидтерін алуға болатындығын көрсетті. Бұл қосылыстарды алудың өз ерешеліктері анықталды. Егер никель мондары бар ерітіндіге «никель-болат» электродтарын салып поляризацияласа, болат катодта никель фосфиді түзіледі, оның ток бойынша шығымы 90%-дан жоғары. Ал құрамында кобальт иондары және фосфор шламы бар ерітіндіге кобальт электродтарын салса, катодта – кобальт фосфиді түзіледі. Зерттеу нәтижелері, бұл электродтарды жиілігі 50Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялаған кезде ғана екі электрод бетінде де кобальт фосфиді түзілетіндігін көрсетті. Оптималды жағдайда оның түзілуінің ток бойынша шығымы 90%-дан асады.

Фосфор өндірісінен шығатын фосфин газының электрохимиялық қасиеттері жан-жақты зерттелді. Түйіршікті электродтарды қолдану арқылы фосфин газын залалсыздандыру және одан фосфор қосылыстарын алудың оптималды жағдайлары қалыптастырылды.

Термиялық шламды фосфор қышқылын, оның төменгі қышқылдарынан тазарту бойынша да ғылыми-зерттеу жұмыстары жүргізілді. Фосфордың толық тотықпаған қосылыстарын электрохимиялық әдіспен тотықтыра отырып, фосфор қосылыстарын алуға болатындығы көрсетілді.

Қорыта айтқанда, еліміздегі фосфор зауытынан шыққан қалдықтарды залалсыздандырудың және олардың халыққа қажетті заттар алуға болатын электрохимиялық зерттеулердің нәтижелері келтірілді. Бұл зерттеу нәтижелерінің осы өндірістің сапалы жұмысына елеулі үлес қосады деген үмітіміз бар.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Баешов А., Баешова А.К. Өнеркәсіп мекемелерінің қатты, сұйық және газ күйіндегі тастандыларын электрохимиялық әдістермен залалсыздандыру// Вестник КазНУ. Серия химическая, №1 (65), 2012, с.29-31
2. Баткаев Р.И. Разработка технологии получения товарной продукции из техногенных отходов производства желтого фосфора: автореф. дис. ... докт. техн. наук: –Шымкент, ЮКГУ им. М. Ауэзова 2010, 38 с7
3. Юсфин Ю.С., Леонтов Л.И., Черноусов П.И. Промышленность и окружающая среда. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.
4. Ван-Везер Дж. Фосфор и его соединения. НИИЛ, Химия, 1990, 687с
5. Corbridge D.E.C. Phosphorus. Chemistry, Biochemistry and Technology, Sixth Edition. CRC Press, Boca Raton, 2013, 1473 p. <https://doi.org/10.1201/b12961>
6. Корбридж Д. Фосфор. Мир, 1982, 680с.
7. Уэлс А. Структурная неорганическая химия. 1987, Т.2, 694с.
8. Бірімжанов А. Жалпы химия. Оқулық. –Алматы, 2001, 744с.
9. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии. 3-е изд. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.-407 с.: ил. ISBN 5-94774-375-2.
10. Назарбекова С.П., Тукибаева А.С., Адырбекова Г.М., Сарыпбекова Н.К., Назарбек Ұ.Б. Химия. Оқулық. –Шымкент.: М.Әуезов ат. ОҚМУ, 2013, 215 бет.
11. Пат. 3953230 СШАМКИ НОИМ 10/00/ Farrington G. C., Roth W.L.; General Electric Co.- № 571500; Заявл. 25.04.75; Опубл. 27.04.76
12. Осадченко И.М. Электрохимия фосфорсодержащих соединений: Монография - Волгоград, ВолГУ, 2001, 150 с.
13. Молчанова П.Р., Дулова В.И. //Ж. физ. Химии. - 1970.- 64, №6.-С. 1542-1544
14. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions.- Oxford: Univ. Press, 1966.-516 p.
15. Томилов А.П., Осадченко И.М. /Ж. анал. Химии. -1966.-21, №12.-С. 1498-1499.
16. Браго И.Н., Томилов А.П. //Электрохимия. -1968.-4, №6,- С.697-699.
17. Черных И.Н., Зубова Е.В., Савранский В.В., Томилов А.П. //Электрохимия. -1980,-16, №12,- С. 1797-1800.
18. Вейц Н.А., Семеняк Т.П., Каплин А.А., Котюхин В.Е. //Успехи полярографии с накоплением. -Томск, Томский университет, 1973.-С. 180-182.
19. Түкібаева А.С. Фосфин газы және гипофосфит- иондарын тотықтырудың электрохимиялық тәсілін жасау. Канд.дисс. – Алматы, 2004. - 124 б.
20. Tomilov A.P., Chomutov N.E. Phosphorus.//Encycl. Electrochem. Elem. Vol. 3/Ed. Bard A.-New York: M.Dekker, 1975.-P.1-14.
21. Латимер В.М. Окислительные соединения элементов и их потенциалы в водных растворах. - М.: ИЛ., 1954.-396 с.

22. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions.- Oxford: Univ. Press, 1966.-516 p.
23. Карапетянц М.Х., Карапетянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических соединений. М.: Химия, 1968.-469 с.
22. Milazzo G. Addendum Electrochemistry of Elements, Springer Verlag, 1952
23. Осадченко И.М., Томилов А.П. //Журн. Всес. хим. о - ва. -1970.-15, №4.-С.470-471
24. Шарло Г. Методы неорганической химии. Количественный анализ неорганических соединений. - М. - Л.: Химия, 1965,866 с.
25. Хачатурян О.Б. Крувчинский А.П. Химия перекислых соединений,- М.: Изд. АН СССР, 1964.- 162 с.
26. Томилов А.П., Осадченко И.М., Худенко А.В. Электрохимические синтезы на основе элементного фосфора и эфиров фосфористой кислоты/Успехи химии.-1996. -65(11). -С. 1080-1088
27. Томилов А. П. Мой путь в науке. - М.: Хоружевский А.И., 2009. - 184 с.
28. Дорфман Я.А., Алешкова М.М., Полимбетова Г.С., Левина Л.В., Петрова Т.В., Абдреимова Р.Р., Дорошкевич Д.М. Новые реакции окислительного О-, N-, C-фосфорилирования органических соединений фосфором и фосфидами в присутствии комплексов металлов// Успехи химии. – 1993. -№62. -С.928–948
29. Бадеева Е.К. Синтез фосфорорганических соединений со связями фосфор-кислород и фосфор-сера на основе реакций белого фосфора с системой протонодонор - нуклеофил – электрофил; дисс.канд.хим.наук. - Казань, 2009.-159с
30. Казанцева Т.И. Синтез фосфинов и фосфиноксидов на основе белого фосфора в сверхосновных системах: дис.канд.хим.наук. -Иркутск, 2004.-158с.
31. Каргин Ю.М., Будникова Ю.Г. Электрохимия фосфорорганических соединений // ЖОХ. 2001. - Т. 71, вып. 9. - С. 1472-1502.
32. Бадеева, Е.К. Реакции элементного фосфора (P4) с тиофенолом в присутствии аминов / Е.К. Бадеева, Э.С. Батыева, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов, О.Г. Синяшин // Журн. общ. химии. 2005.-Т.75, № 6. - С. 886-892.
33. Куимов В.А. Разработка методов активации элементного фосфора: синтез фосфорорганических соединений: дис.канд.хим.наук.-Иркутск, 2006.-165 с.
34. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Лещева А.А. Гомогенные родий-медь-гаогенидные каталитические системы для окисления и окислительного карбонилирования метана//Кинетика и катализ. -2002. -Т.43, №4. – С.550-557
35. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н., Моисеева Г.Н., Гехман А.Е. Гомогенное каталитическое окисление легких алканов. Рзрыв связей С-С в мягких условиях//Кинетика и катализ. -2010. -Т.51, №5. -С.691-696

36. Сатаев М. С. Получение водорода каталитическим разложением гипофосфита натрия / М.С. Сатаев, Ш.Т. Кошкарбаева, Н.К. Кожакулов, А.Б. Кожан, Н.Н. Самуратова // Современные научные исследования и инновации. – 2014. – Т. 17, №6. – С. 3

37. Щербань М.Г. Анодное окисление гипофосфита натрия и механизм действия стабилизирующих добавок в растворах химического никелирования: дис...канд.хим.наук.-Пермь, 2000.-208 с

38. Сатаев М.С., Сырманова К.К., Салыбаев А.С. Механизм химического никелирования основ, покрытых медь-фосфорными пленками // Известия ВУЗов Серия: Химия и химическая технология. -Иваново, 2004. - Т.47, вып.4. -С.70-71

39. Сарсембаев Б. Электрохимический синтез и поведение фосфидов переходных металлов в водных растворах // Дисс.Канд.Хим. Наук 02.00.05 – Электрохимия. – Караганда, 1992, 115 с.

40. Каабак Л. Б., Шадринов И. Я, Томилов А. Н. Электрохимический синтез фосфорорганических соединений. -М: Электровосстановление фосфора в присутствии стирола. - Журн. общ химии, 1970. -Т.40. -N 3. -С. 584-588.

41. Филимонова Л. Ф., Каабак Л.В., Томилов А. П. Электрохимический синтез фосфорорганических соединений. Электрохимическое восстановление алкилов. -Журн. общ химии. -1969. -Т. 39. -N 10. -С.2174-2177

42. Томилов А.П. О механизме электровосстановления фосфора на ртутном катоде в спиртовых растворах//Электрохимия, 1968, Т.4, №10, С.1153-1157.

43. Браго И. Н., Томилов А.П. Об электровосстановлении фосфора на ртутном капельном катоде в апротонных растворителях // Электрохимия, 1968, Т.4, № 6, С. 697-702.

44. Осадченко И. М., Томилов А. П. Баланс продуктов электролиза желтого фосфора. / Журн. прикл. химии. -1969. -Т. 42. -N 6. -С. 1404- 1490

45. Ибишев К. С., Баешов А., Букетов Е. А. Электрохимическое окисление фосфора в шламе в растворе хлорида натрия// Комплексное использование минерального сырья. -1983. -N 8. -С. 34-37

46. Фиошин М. Я. Успехи в области электросинтеза неорганических соединений. -М.: Химия. -1974. -212с.

47. Томилов А.П, Каргин ЮМ, Черных Н. Н. Электрохимия элементарноорганических соединений (элементы IV, V, VI групп периодической системы). -М.: Наука. - 1986. -293с.

48. Каргин Ю. М., Никитин Е. В. Электрохимия фосфорорганических соединений. - В кн. Ион-радикалы в электродных процессах. //Прогресс электрохимии органических соединений). -М, 1983. - С. 115-146.

49. Полимбетова Г.С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О. Окислительное алкоксилирование фосфина в присутствии хлоридов меди (II,I). Сообщение 1. //Известия НАН РК, Серия химии и технологии. - 2012. - №5. -С.44-49.

50. Кабулов А.Т. Технология получения композиционных углеродсодержащих материалов на основе углеродного сырья Казахстана. – PhD, 6D072000-ХТНВ. -Алматы, 2015, 115с.
51. Тлебаев М.Б., Жакупов К.Т. Математическое описание процесса хемосорбции в пенном аппарате//Материалы международной научно-практической конференции «Индустриально-инновационное развитие – основа устойчивой экономики Казахстана». –Шымкент,2006.–Т.2.– С.121-125.
52. Түкібаева А.С., Баяшов А., Жұрынов М.Ж. Фосфор және оның қосылыстарының шығу көздері және қоршаған ортаға әсері// Ізденіс-Поиск, 2000, N1, -С.10-15
53. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. – Калуга: Издательства Н.Бочкаревой. 2003. -884с.
54. Козловский В.А. Гигиена труда в совершенном производстве фосфора. Дисс. докт. мед. наук., 1984, 315с.
55. Дорфман Я.А., Юхт И.М., Левина Л.В., Полимбетова Г.С., Петрова Т.В., Емельянова В.С. Окисление фосфина и арсина комплексами металлов, свободным и связанным кислородом//Успехи химии. -1991, -Т.60, №6. - С.1190-1228
56. Полимбетова Г.С., Борангазиева А.К., Абдраимова Р.Р., Акбаева Д.Н., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О. Кинетика и механизм окисления фосфина кислородом в растворах комплексов меди (I,II). Известия НАН РК. Серия химии и технологии. 4(418), 2016, С.42-47
57. Ibraimova Z.U., Polimbetova G.S., Borangazieva A.K., Itkulova S.S., Boleubaev E.A. Catalytic purification and ways for utilization of furnace gas of phosphorus production// Reportsofthe NAS of the Republic of Kazakhstan. 2021, Volume 5, No 339. -P.136 – 143. <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1483.92>
58. Wang X., Ning P., Chen W. Studies on purification of yellow phosphorus off-gas by combined washing, catalytic oxidation, and desulphurization at a pilot scale. Separation and Purification Technology 80. 2011, -P. 519-525. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.084.
59. Ning Ping,Hans-Jörg Bart,Wang Xueqian,Ma Liping,Chen Liang. Removal of P<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S from Yellow Phosphoric Tail Gas by a Catalytic Oxidation Process//. Straregic Study of Chinese Academy of Engineering. 2005, Vol. 7, Issue 6, PP. 27-35
60. Zhou Z., Gao H. Experimental Study on Combustion Characteristic of Yellow Phosphorus Tail Gas. //Energy Procedia. Vol.16, Part B, 2012, Pages 763-768. DOI: 10.1016/J.EGYPRO.2012.01.123
61. Ning P., Yi H., Yu Q., Tang X., Yang L., Ye Z. (2010) Effect of zinc and cerium addition on property of copper-based adsorbents for phosphine adsorption. J. of Rare Earths. 28. 2010. -P.581-585. DOI: 10.1016/S1002-0721(09)60158-7.
62. Полимбетова Г.С., Абдраимова Р.Р., Борангазиева А.К. Каталитическая переработка фосфора и отходов фосфорной

промышленности. Известия НАН РК. серия химическая. 2007, №2 (362). -С.6-9.

63. Молдабеков Ш.М., Шакиров Б.С. Комплексная очистка газов от соединений фосфора, фтора и серы с утилизацией уловленных и очищенных продуктов // Материалы XII Всес. НТК Технология неорганических веществ и минеральных удобрений, Шымкент, 1981, С.311-313

64. А.с. 663421. Состав для очистки газа от фосфина / Швең И.С., Бугенов Е.С., Байпанов К., Пономарева М.В.; опубл.25.05.1997, Бюл. №19.–2с.

65 . Пат.1476 РК. Состав для очистки газа от фосфина / Шакиров Б.С., Молдабеков Ш.М., Балабеков О.С., Баймуратов В.И.; заявитель и патентообладатель Науч.-исслед.ин-тхим. Технологии промышленной экологии. –№1113950/94; заявл.26.10.94; опубл.15.12.94, Бюл.№4.–4с.

66. Полимбетова Г.С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О. Окислительное алкоксилирование фосфина в присутствии хлоридов меди (II,I). Сообщение 1. //Известия НАН РК, Серия химии и технологии. - 2012. - №5. -С.44-49

67. Балабанов С.С. Физико-химические основы получения высокочистого фосфина: дис.... к.х.н: 02.00.04. –Нижний Новгород, 2007.–113с.

68. Ibraimova Z.U., Polimbetova G.S., Borangazieva A.K., Itkulova S.S., Boleubaev E.A. Catalytic purification and ways for utilization of furnace gas of phosphorus production// Reports of the NAS of the PK. Vol.5, No 339, 2021, - PP.136 – 143 <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1483.92>

69. Jiacheng Bao, Xialing Wang, Kai Li, Fei Wang, Chi Wang, Xin Song, Xin Sun and Ping Ning. Reaction Mechanism of Simultaneous Removal of H<sub>2</sub>S and PH<sub>3</sub> Using Modified Manganese Slag Slurry// Catalysts, 2020, 10(1384), doi:10.3390/catal10121384

70. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. -Санкт -Петербург, «Анатолия», 2002. – 755с.

71. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. –Одесса: Астропринт,2012.–208с.

72. Гагиева Ф.А. Интенсификация сорбционного извлечения ионов рения, молибдена и вольфрама из водных растворов сложного состава: дисс. к.т.н.:05.16.02 / Северо-Кавказский горно-металлургический институт. –Владикавказ,2014.–177 с.

73. Предварительный патент №15504. Способ электрохимического окисления фосфина. Баешов А.Б., Баешова А.К., Журинов М.Ж., Тукибаева А.С. Опубл.15.03.2005

74. Түкібаева А.С., Баешов А., Жұрынов М.Ж. Мыс (II) иондарының фосфин газының анод кеңістігінде тотығуына әсері // В.сб. научной конф. "История и современность", Шымкент, 2000, С.274-277.

75. Түкібаева А.С., Баешов А., Жұрынов М.Ж. Құрамында фосфині бар өндіріс қалдықтарын тотықтыру негізінде залалсыздандыру // Яссауи хабаршысы, 2000, №6, С.3-8.

76. Баешов А., Түкібаева А.С., Жұрынов М.Ж. Фосфин газын электрохимиялық тотықтыру// В сб. Международного симпозиума "Химическая наука как основа развития химической промышленности Казахстана в XXI веке", 2001, С.106-107.

77. Боронило А.А. Разработка технологии очистки фосфорной кислоты от низших оксидов фосфора с целью подавления дальнейшего фосфинообразования. Дисс. канд. техн. наук, Шымкент, 1995, 133с.

78. Ибишев К.С. Разработка электрохимических методов извлечения фосфора из фосфоросодержащих шламов // Дисс. К.х.н по спец. 02.00.05-Электрохимия. -Караганда, 1991. -121с.

79. Арыстанова С.Д. Фосфорқұрамдас шламдарды тазалау үшін табиғи минералды шикізаттардан сорбенттерді алу технологиясын жасақтау. 6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация. Шымкент, М.Ауезов атындағы ОҚМУ, 2018, 169бет.

80. Баешов А.Б. Разработка научных основ новых электрохимических методов переработки медь-халькогенсодержащих материалов. Дисс. докт.хим.наук. Караганда.: Химико-металлургический институт АН КазССР, 1991, 341 с.

81. Tleuov A., Shevko V., Altybayev Zh., Tleuov E., Arystanova S. The technology of sorbent preparation on a basis of aluminosilicate materials for phosphoric sludge cleaning // Industrial technology and engineering, №4(17), 2015, P. 68-75

82. Алиев Ш.А., Дышко В.Н., Сушеница Б.А. Использование местных фосфоритов и природных сорбентов для повышения продуктивности земледелия. – М.: ВНИИА, 2004, 247 с.

83. Баешов А., Ибишев К.С. Абишев Д.Н. Электрохимическая переработка фосфорного шлама в кислых растворах // КИМС, 1987, 6. -С.29

84. Кабдрахманова С. Развитие научно-исследовательских работ по переработке фосфоритов Каратау//Поиск.– 2003.-№4.–С.31-37.

85. Пат. 2248937 С2. РФ. Способ извлечения элементного фосфора из шлама(варианты) / Брукс Д.Р., Поттс Д.К., Сэран М.С.; опубл. 27.03.2005, Бюл. № 9. - 8с: ил.

86. Казова Р.А., Курбанова Л.С., Жаксыбаева Г.С., Кадирбекова А.А., Исакова Р.А., Канабекова А.М. Технологические основы переработки отходотехносферы промышленных предприятий // Вестник КазНТУ. – 2015. - № 3. – С.443–449.

87. Пат.2632РК. Способ извлечения фосфора из шлама / Шевко В.М., Умирбаева Р.С., Маймаков К.К.; опубл. 15.12.1995, Бюл.№ 11 -3 с:ил.

88. Пат.21852РК. Способ извлечения фосфора из шламов фосфорного производства. Шевченко В.А., Нугманов А.А., Горбунова Т.А., Батъкаев И.И., Кенжебаев Н.А., Батъкаев Р.И.; опубл. 16.11.2009, Бюл. №21852.-3 с:ил.
89. Пат. 21853 РК. Способ извлечения фосфора из шлама фосфорного производства/Добрынин Д.В.; опубл.17.10.2011, Бюл. №10.-3с: ил.
90. Пат. 20078 РК. Способ извлечения фосфора из шлама фосфорного производства / Жекеев М.К., Жекеев Р.М., Шакиров Б.С; опубл. 15.09.08, Бюл. №9.-2 с:ил.
91. Пат. 28692 РК. Способ получения желтого фосфора / Тусупкалиев Е.А., Бержанов Д.С., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж., Алибаев Н. Н.; опубл.15.07.14, Бюл. № 7.- 3 с:ил.
92. Пат. 31226 РК. Способ измельчения фосфорсодержащих материалов/ Бишимбаев В.К., Налибаев М.И., Бажиров Н.С., Бажирова К.Н., Жантасов К.Т., Бажиров Т.С., Жантасов М.К., Омаров Б.Т; опубл. 15.06.16, Бюл. № 6. - 3 с:ил.
93. Пат. 22034 РК. Способ получения фосфора / Жантасов К.Т./; опубл.15.12.09,Бюл.№ 12.-4 с:ил.
94. Пат.26777РК. Способ получения желтого фосфора / Джусипбеков У.Ж., Тусупкалиев Е.А., Бержанов Д.С., Маханов Н.З.; опубл. 24.07.12, Бюл. №11.-3 с:ил.
95. Пат. 13892 РК. Способ получения фосфор / Томашевский Р.С., Юнусбеков А.Б., Маков Е.П., Сузев Н.А.; опубл. 15.08.07, Бюл. №8.-3с: ил.
96. Пат. 26160 РК. Способ переработки отходов фосфорного производства /Юрченко Н. Б., Жантасов К. Т., Франгулиди Л.Х., Беркутова Л.В., Жантасов М.К., Бишимбаев В.К. опубл.14.09.12, Бюл.№ 9.-3 с:ил.
97. Полезная модель Способ получения для извлечения сорбента фосфора из фосфорсодержащих шламов / Арыстанова С.Д., Тлеуов А.С., Тлеуова С.Т., Сатаев М.И., Алтыбаев Ж.М., Исаева Д.А.; опубл.16.06.16, Бюл. №11.-3 с: ил.
98. Луканин А.В. Инженерная экология: защита литосферы от твердых промышленных и бытовых отходов. Учебное пособи. -Москва:-НИЦ ИНФРА-М, 2019.-556 с.ISBN978-5-16-012760-6
99. Пат. 1130548 Франция, МКИ COIB /Omnium de Produit schimi quespourl' Industrie et laagriculture «ORCIA» Заявл. 24.08.95.; опубл. 06.02.97
100. А.С. 781225 СССР, МКИ C25B 1/100/ Бугенов Е.С., Бабкин Г.Н., Гладышев В.П., Елизарова С.М., Романчук С.А., Казахский политехнический институт. -№2672023/23-26; Заявл. 09.10.78.; Оpubл. 23.11.80
101. Barry M., Tobias Ch.//Electrochem. Technol.- 1966.-4, №9.-Р. 502-506
102. White D.A., Dolan M.J. //J. Electrochem. Soc.- 1977. -124, №8.-Р.1 175-1177.
103. Пат. 4021321 США, МКИС25В 1/22/ White D.A.; Monsanto Co.- №640671; Заявл. 15.12.75.; Оpubл. 03.05.77.
104. Пат. 4021322 США, МКИС25В 1/22/ Dolan M.J.; Monsanto Co.- №640506; Заявл. 15.12.72.; Оpubл. 03.05.77.

105. А.С. 1096306 СССР, МКИ С25В 1/00/Ибишев К.С., Бешов, Букетов Е.А.; Хим. Металлург. Ин-т АН Каз. ССР; № 3436847/23-26; Заявл. 14.05.82. Оpubл. В Б.И. № 21, 1984.
106. Голоушкина Л.В., Епифанова В.С., Прусов Ю.В., Флеров Н. //Электрохимия.-1974,-10, №10.-С. 1526-1529
107. Журинов М.Ж., Альжанов Т.М., Кунаев А.М. //VII Всес. совещание по поляррографии: Тезисы докл. -Тбилиси: Наука, 1978. С. 121-122
108. Ерусалимчик И.Г., Левин Д.М. //Электрохимия. -1980.- 16,№12.-0. 1854-1856.
109. А.С. 998588 СССР, МКИ С25В 1/22/ Вопилов А.Н., Сагеев М.С., Грищенко А.Н., Журинов М.Ж., Альжанов Т.М., Пучков В.П., Завидова Н.М.; Чимкентское производств. Объединение «Фосфор», Казах. Хим.-технолог. Ин-т; № 3342950/2326; Заявл. 25.09.81.; Оpubл. 23.02.83, Бюл. №7,1983
110. Томилов А.П., Осадченко И.М. /Ж. анал. Химии. -1966.-21, №12.- С. 1498-1499.
111. Томилов А.П., Браго И.Н., Осадченко И.М. //Электрохимия. - 1968.-4, №10.- С. 1153-1156.
112. Филимонова Л.Ф, Томилов А.П //Ж. Всес. хим. о-ва. - 1970,- 15, №3.-С. 352-353
113. А.С. 576536 СССР, МКИ G01 №27/48 /Осадченко И.М, Кисиль Л.М., Томилов А.П.; №2155417/25; Заявл. 01.07.75.; Оpubл. 15.10.77
114. А.С. 570829 СССР, МКИ G01 №27/48 /Осадченко И.М., Кисиль Л.М, Томилов А.П.; №2315683; Заявл. 21.01.76.; Оpubл. 30.08.77.
115. Кучерова А.М., Коновалова А. //Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. -М., НИИ- ТЕХИМ. -1969.- №5.-С.19
116. Nagnion P. //Analit. chim. Acta. -1964.-31, №2.-Р.166-174/
117. Мамаков А.А., Городецкий Ю.С., Дрондина Р.В. Физико-химические методы контроля концентрации флотореагентов. -Кишинев: Штиинца, 1976.-119 с
118. Бешов А., Ибишев К.С. Анодное поведение элементарного белого фосфора на твердых электродах. Деп. В ВИНИТИ. №5760-В87 от 07.08.1987
119. Бешов А., Ибишев К.С., Букетов Е.А. Об определении элементарного белого фосфора в фосфорном шламе // В кн. Физико-химические основы переработки минерального сырья Казахстана. -Алма-Ата, 1986, -С.256 (Для служебного пользования)
120. А. с. СССР №1358323. Способ извлечения фосфора из шлама / Журинов М.Ж., Бешов А., Жагуфаров А., Ибишев К.С. и др. 12.03.86. (не подлежит в открытой печати).
121. А. с. СССР №1449594. Способ переработки фосфорного шлама / Бешов А., Журинов М.Ж., Сарсенбаев Б. 17.11.86. Б.И. 1989. №1.

122. Патент Великобритании №2199313. Способ получения фосфора из водной суспензии фосфорного шлама/ Баешов А., Журинов М.Ж., Кусаинов К. и др. 31.12.86.

123. Патент. ФРГ 37297565 Способы извлечения фосфора из водной суспензии фосфорного шлама / Журинов М.С., Баешов А., Ибишев К.С. и др.

124. Патент США 4822584. Способы извлечения фосфора из водной суспензии фосфорного шлама / Журинов М.С., Баешов А., Ибишев К.С. и др.

125. Тукибаева А.С., Баешов А., Абдувахাপова З. Утилизация отходов фосфорного производства электрохимическим способом// Яссауи хабаршысы, Түркістан, 2005, N4(52), -С.15-18

126. Баешов А., Ибишев К.С., Букетов Е.А. Исследование реакции взаимодействия белого фосфора с сульфатом меди// Практический вклад НТО в решении вопросов химии и металлургии. –Караганда, 1984. –С.57.

127. А. с. 1157016 СССР. Способ получения фосфида меди // Ибишев К.С., Баешов А., Букетов Е.А., Оралов Т.А.

128. А. С. 1096306 СССР. Способ переработки фосфорного шлама/ К.С.Ибишев, А.Баешов, Е.А.Букетов. – Опубл. в Б.И.

129. Ибишев К.С., Баешов А., Журинов М.Ж. //Новое в получении и применении фосфидов и фосфорсодержащих сплавов. Труды 4-го семинара, т.1, Алма-Ата, 21-23 апр. 1987, Алма- Ата, 1988.-С.38-40.

130. А.С. 1183563 СССР. Способ переработки фосфорного шлама / Бугенов Е.А., Баешов А., Ибишев К.С., Оралов Т.А., Сергиенко В.Р. заявл. 09.11.82.; опубл. в БИ №37, 1985.

131. А.с. СССР №1289113. Электролит для осаждения покрытий сплавом медь-фосфор. -1985.

132. Баешов А., Ибишев К.С., Баешова А.К., Тукибаева А.С. Определение элементного фосфора из водной суспензии фосфорного шлама/ Тезисы докладов VII конференция "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004". –Новосибирск, 2004, Т.1. –С.295.

133. А. с. СССР 1297391. Способ определения элементного фосфора в шламе по методу Букетова-Баешова.// А. Баешов, К. С. Ибишев, Е. А. Букетов и др. -1983. (Для служебного пользования).

134. Журинов М.Ж., Ибишев К. С. и др. Способ получения фосфора из водной суспензии фосфорного шлама. //Положительное решение на патент Венгрии по заявке №4031901.23 от 28.05.90

135. Баешов А., Ибишев К.С. Электрохимическое поведение дисперсного красного фосфора на твердых электродах в водных растворах. // КИМС. -1990. -N 6. -С. 23.

136. Баешова А.К., Баешов А.Б., Угорец М.З., Букетов Е.А. Катодная поляризация дисперсного селена в растворах гидроокиси натрия на твердых электродах // ЖПХ, 1980, N9, С.2122-2124.

137. Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ.

138. Пат. 88077 ГДР, МКИ C01B 25/18 /Hofmann H., Kaden FL, Nobst P., №149862; заявл. 28.08.70.; опубл. 20.02.72; Пат. 2087342 Франция, МКИ C01B 7/00 /Soc. Progil. - №7017742; заявл. 15.05.70.; опубл. 31.12.71
139. Кунаев А.М., Журинов М.Ж., Ильжанов Т.М. //Химические основы гидротермальных способов переработки материалов металлургической и химической промышленности. - Караганда, 1984.-С.3-5.
140. Пат. 4637864 США, МКИ с25В 1/00 /Covino J., Mc. Mannis G.E.; USA as represented by the Sectretary of the Navy, - №846788; заявл. 28.03.86.; опубл. 20.01.87А.С. 1555394 СССР, М
141. КИС25В 1/28 /Фролов Ю.Г., ХачатурянО.Б., БегловБ.М., Сугурова И.Ю.; Моск. хим.-технол. инс-т.-№4448955/23-26; заявл. 27.06.88.; опубл. 07.04.90. в Б.И. №13, 1990.
142. А.С. 1555396 СССР. Хомутов Н.Е., Фролов Ю.Г., Хачатурян О.Б.; Моск. хим.-технол. инс-т. - №44790131-26; заявл. 27.06.88.; опубл. 07.04.90. в Б.И. №13, 1990.
143. Хомутов Н.Е., Хачатурян О.Б., Бахарев В.Е. //Ж. прикл. химии. - 1988.-61, №5.-С.1203-1207.
144. Пат. 234881 ГДР. Resch H., Sticker W., Schmidt G., Wurzel K., Kermer H.; Robotron Buchung machinen werk, Karl-Marx-Stadt, №2733897; заявл. 20.02.85.; опубл. 16.04.86
145. Муллаянов Р.Х., Вахидов Р.С. //Изв. вузов, хим. и хим. технол.- 1988.-31, №5.-С. 124-126.
146. Сагдеев К.А., Березин Н.Б., Гудин Н.В. //Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов: Тез. докл. к зональн. Конф. 4-5 сентября 1989,-Пенза, 1989.-С.36-37
147. Seymour C.M., Logowsky J.J. //Electrochem. Soc.-1987.-134, №7.-Р. 1879-1880
148. Бухтиаров А.В., Михеев В.В., Кудрявцев Ю.Г. и др. //Новости электрохимии органических соединений. 1990. XII Всес. совещ. по электрохимии органических соединений: Тезисы докл.-М.-Караганда, 1990. С.90-91.
149. Осадченко И.М. Томилов А.П. //Электрохимия. -1990.-26, №7.-С.898-899.
150. Осадченко И.М. Томилов А.П. //Новости электрохимии органических соединений: Тезисы докладов. -М.-Тамбов, 1994. - с.109.
151. Осадченко И.М. Томилов А.П. //Ж. прикл. химии. -1998. -71. -С. 1576-1578.
152. Томилов А.П., Осадченко И.М., Худенко А.В. //Усп. химии. -1996.-65, №11.-С1080-1088.
153. Кисиль Л.М., Осадченко И.М., Томилов А.П. //Полимерные материалы пониженной горючести. Материалы IV междунар. Конфер. Волгоград, 17-19 окт. 2000 г., Волгоград, - С.23-24.
154. Кисиль Л.М., Осадченко И.М., Томилов А.П. //Электрохимия. - 2000.-36, №9.-С.1163-1164

155. Berge H., Merkel G. //Wiss Z. Wilhelm -Pieck- Univ. Rostok, Naturwiss., -1983.-32, №10.-S.80-84.
156. Ромахин А.С., Зарипов И.М., Будников Ю.Г. и др. //Электрохимия. -1989. -25, №6. -С. 784-787.
157. Турыгин В.В. Электрохимический синтез триэтилфосфата из белого фосфора: Автореф. дисс. ... канд. тех. наук. М.: ГСНИИОХТ, 1999.- 21с.
158. Ромахин А.С., Зарипов И.М., Будникова Ю.Г. и др. //Новости электрохимии органических соединений. XII со- вец. по электрохимии органических соединений. Тез. докл.- М.-Караганда, 1990.-С.111-112
159. А.С. 1269482 СССР, МКИ С25В 3/2 /Ромахин А.С., Бабкин Ю.А., Никитин Е.В. и др.; Казан, ун-т, институт орган. и физ. химии. - №3872506/23-04; заявл. 25.03.85.; опубл. в Б.И., №21, 1987.
160. А.С. 1132514 СССР, МКИ С07F9/11 /Никитин Е.В., Паракин О.В., Пудовик А.Н.; Казан, ун-т, институт орган. и физ. химии. -№3633751/23-01; заявл. 5.08.83.; опубл. в Б.И., №37, 1985
161. Заявка 3319795 ФРГ, МКИ С23В 3/02 /Farnung W.;Hoechst A.G.- №P3319795; заявл.01.06.83.; опубл. 06.12.84
162. Ромахин А.С., Косачев И.П., Бабкин Ю.А. и др. //Новости электрохимии органических соединений. 1986. XI Всес. со- вец. По электрохимии органических соединений. Тез докл.- Львов, 1986.-С.216-217
163. Заявка 56-116587. Япония, МКИ С25В 3/04 /Умэбаяси Т, Мацумура И. Ивадзори К, Накамура М.; Кэнкайкасэй К.К.- №57.-223693; заявл. 22.12.82.; опубл. 05.07.84
164. Hall T.J, Hardis J.H. //J. Organ. Chem.-1986.-51, №22.- P.4185-4189.
165. Folest J.C, Medelec J.Y, Perichon J. //Tetrahedron. -1987.-28.- P.1885-1886.
166. Будникова Ю.Г, Каргин Ю.М, Зарипов И.М, Янилкин В.В. //Новости электрохимии органических соединений. 1990. XII Всес. совещ. по электрохимии орган, соед. Тез. докл. М.Караганда, 1990. С. 106-107
167. Загуменнов В.А., Ромахин А.С., Никитин Е.В. и др. // Всес. совещ. по электрохимии орган, соед. Тез. докл. М.Караганда, 1990. С.6-7С.7-8
168. Romachin A.C., Babkin Y.A., Khusainova D.R. //Electrochim. acta.- 1989.-34, №10.-P. 1417-1427
169. Янилкин В.В., Будникова Ю.Г., Каргин Ю.М. и др. //Изв. АН СССР, сер. хим.-1990.-№6.-С. 1279-1283.
170. RidgWay P.L., Melarmon F.R., Cairns E.J. iii.Electrochem. Soc.-l 996.- №2.-P.406-412.
171. RidgWay P.L., Melarmon F.R., Cairns E.J.HLElectrochem. Soc.-1996.- 143, №2.-P.412-417
172. Малышев В. П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. - Алма-Ата: Наука. -1977. -37с.
173. Баешов А., Ибишев К.С., Журинов М.Ж. Электрохимическое извлечение элементного фосфора из водной суспензии шлама в присутствии

титана (IV). // В кн. Физико-химические основы переработки минерального сырья Казахстана. -Алма-Ата, 1986, -С.276 (Для служебного пользования)

174. А.с. СССР №1570349. Способ получения фосфата четырехвалентного титана/ Баяшов А., Журинов М.Ж., Стамкулов С., Сарсембаев Б., Урисбаев Т. 20.05.88.

175. Ибишев К. С., Баяшов А. Электрохимическая переработка отхода фосфорной промышленности - фосфорного шлама. // В Кн.: Рациональное использование промышленных отходов в регионе. - Караганда, 1984. -С. 78.

176. Ибишев К. С., Баяшов А. Электрохимическое получение фосфатов из фосфорного шлама // В кн.: Внедрение научно-исследовательских и производственно-технических работ по химии и химической технологии. - Караганда, 1984. С. 81.

177. Баяшов А., Ибишев К. С., Журинов М. Ж. Анодное поведение фосфида меди в кислых растворах. // В Кн.: Новое в получении фосфидов и фосфорсодержащих сплавов. - Алма-Ата, 1988. -Т. 1. - С. 38.

178. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента, Алма-Ата, 1977, 37с.

179. «Химические свойства неорганических веществ» под ред. Р. А. Лидина — М.: «Химия», 1996

180. Самсонов Г. В. Классификация фосфидов. -Укр. хим. журнал. - 1974. -Т.40. -N 7. -С.683-686

181. Schnering H.G. on Catenation of phosphorus atoms. -Jn. Homoatomic rings chains and macromolecules of main group elements. -New-York, Elsevier. - 1977. -P. 317-348

182. Косяков В. И., Васильева И. Г. Фосфорные циклы, кластеры, цепи и слои. - Успехи химии. -1979. -Т. 48. -вып. 2. - С. 280-296

183. Архаров В. И., Бланкова Е. Б., Сухова И. А., Энтелис Р. А. "Физика металлов и металловедение". -1959. -N 8. -С. 636

184. Foex G. Constantes selectionnes, Diamagnetismes et paramagnetismes. Paris, 1957 в [39]

185. Термические константы неорганических веществ (под ред. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского). Изд-во АН СССР, 1948

186. Щукарев С. А., Морозова М. П., Бортникова М. М. Журн. орг. химии. -1958. -N 28. -С. 3289

187. Щукарев С. А., Морозова М. П., Ли Мяо-Сю. Журн. орг. химии. - 1959. -N 29. -С. 2465.

188. Бродский А. А., Бланкштейн В. А., Ершов В. А., Таланов Н. Д. Софиды. -В кн. Переработка фосфора. -л, 1985. -С. 182 11. Nielsen M.L. Phosphorus nitrogen chemistry, Chapter 5 in sevier. -Amsterdam, 1966

189. Zumbusch M., Blitz W. Z. anorg. u. allgem. Chem. -249,30(1941)

190. Defacqz E. D. Compt. Rend. -130. -915(1900). -Ibid. -132, 32 (1901). Gewecke J., Liebig S. Ann. -361, 79(1908) в [39]

191. Самсонов Г. В., Вережкина Л.Л. Фосфиды. Изд-во АН УССР. - Киев, 1961. - С. 36-37

192. Ершов В. А. Журн. прикл. химии. -1967. -Т. 40. -С. 953-956

193. Мучник С. В., Черногоренко В. Б., Лынчак К. А., Климак З. А. Синтез фосфидных фаз в режиме горения.
194. Сергиенко В. Я., Черногоренко В. Б., Алпысбаева Е. Т., Хусаинов В. Т. Переработка шламов фосфорного производства на технический фосфид меди// Журн. компл. использ. мин-го сырья. -1986. N 3. -С. 51-54
195. А. с. 668963 СССР. Способ переработки фосфорного шлама. В. Б. Черногоренко, м. Э. Поборцев и др. Оpubл. в Б. И -1979.
196. Садаков Г. А., Горбунова К. М. Об электрохимическом механизме химического восстановления металлов/ Электрохимия. -1980. -Т.16. -N 2. -С.230-234
197. Peerce-Landers P. J., Jesirski R. J. Electrochemistry of ferrophosphorus in Strong Aqueous Acid. -Electrochem. Soc. -1983. -V.130. -N 12. -P. 2380-2384
198. Meek R. Z., Schumacher N. E. Anodic. disscution und selektive etching of gallium phosphide. -J. Electrochem. Soc. -1972. -V.119. -N 9. -P.1118-1152
199. Ауешов А. П. Анодное растворение металлфосфорных сплавов переходных металлов. Дисс... канд. хим. наук. - Чимкент, 1987.
200. Справочник по электрохимии. - Л: Химия. -1981. -486с.
201. Малец А. М. Выплавка феррофосфора в доменной печи. - Советская металлургия. -1938. -N 2.-С. 35-40
202. Смирнова Н. А., Николаева И. А. - Тр. Ленниигипрохим. -1970. - Вып. 3. - С. 83-87
203. R. Juza, K. Var. Z. anorg. Chem. -283, 230. -1956
204. Журинов М.Ж., Сатаев М.С. Получение фосфата железа путем электрохимического окисления феррофосфора. – материалы 7 Респ. Конф. Молодых специалистов. – Алма-Ата, 1973. – С.51-52
205. Кунаев А. М., Альжанов Т. М, Журинов М. Ж., Бисембаев Б. Б., Сатаев М., Сарсенов А. М. Поведение молибдена и вольфрама при электрорастворении феррофосфора, содержащего эти элементы. -В кн. Извлечение редких металлов из фосфатно-кремнистого сырья Казахстана. - Алма-Ата, 1976. -С. 165-169
206. Вопилов А. Н., Ещенко Л. С., Сатаев М. С., Журинов М., Ауепов А.П. Физико-химические свойства фосфатов железа, полученных из феррофосфора. -Изв. АН КазССР. -Сер. хим., 1986. -№ 1, С. 10-14.
207. Ито Хирочи, Фукунаго Хироки. Спекание вольфрамовых заготовок при низких температурах. Сообщ 2. Влияние присадки сплава Ni-P-J. -Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, 1967. -V. 14. -N 1. -P. 12-19
208. Брондая Е. В. и др. Влияние добавок фосфора на температуру спекания и свойства сплавов карбид хром никеля. - Порошковая металлургия, 1971. -N 9. -С. 22-25
209. Большаченко А. Г. Отработка промышленной технологии изготовления металлокерамических магнитопроводов. - Порошковая металлургия, 1972. - N 12. -С. 38-41
210. Федорченко И. М. и др. Влияние фосфора на фрикционные свойства материала на основе легированного железа. - Порошковая металлургия, 1969. -N 11. -С. 99-101

211. Манукян Н. В. и др. Получение спеченного антифрикционного сплава на основе железа. - В кн. Антифрикционные и фрикционные материалы. -Киев, 1978. -С. 11-18.
212. А. С. 632387 ССОР. Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон / Ерофеев Б. В., Табориская Е. А., Бельская Р.Н. -Опубл. в Б. И. -1978. -N 47.
213. А. с. 14979448 СССР. Способ переработки фосфорного шлама. Баешов А., Ибишев К. С., Сарсембаев Б. Ш, Журинов М. Ж, Молдахметов З. М - не публикуется.
214. Когтев С. Е. Исследования органических примесей промышленного фосфора и разработка методов их извлечения. Автореф... канд, дис. -1981.
215. Бейбитова А.Д. Электрохимическое поведение кислородсодержащих соединений селена и теллура в водных растворах. Дисс... канд, ким наук. - Караганда, 1989.
216. А. с. 668963 СССР, МКИ СО1 В 25/027. Способ переработки фосфорного шлама. В. Б. Черногоренко, м. Э. Поборцев и др. Опубл. в Б. И - 1979.
217. К. С. Ибишев, А. Баешов. Электрохимическое поведение фосфида меди в кислых растворах. // Рук. деп. в ВИНТИ № 568 - В88 от 21.01.88 г.
218. Авербух М.Е., Вахидов Р. С., Чумакова С. К. Электрохимическое осаждение никель-фосфорных сплавов в присутствии фосфорной кислоты. - В сб. Химия и химическая технология. -Алма-Ата, 1971, Вып.2.-С.147-154
219. Авербух М. Е., Вахидов Р. С., Салимова Г. Г. Электроосаждение никельфосфорных сплавов в присутствии серной кислоты. -Изв. АН КазССР. -Сер. хим., 1973. -N 3. -С. 40-44
220. Авербух М. Е., Вахидов Р.С. Электроосаждение никельфосфорных сплавов из электролитов с различным соотношением компонентов. - Электрохимия, 1976. - вып. 3. -С. 397-400
221. Бондарь В. В., Полукаров Ю. М. Состав и магнитные свойства электроосажденных сплавов железо-фосфор. -Электрохимия, 1968. -Т.4, Вып. 12. -С. 1511-1513
222. Сидельников Б. К., Якубец А. Н. Электроосаждение сплава железо-фосфор // В сб. Электролитич. осаждение сплавов. -1968. -Ч. 1. -Л: Л. Д. НТП - С. 15-21
223. Федотьев Н. П., Бибииков Н. Н, Вячеславов Н. Н., Грилехес С. Я. Электролитические сплавы. -М. Л.: МашГИЗ. -1962. -312с.
224. Горбунова К. М., Полукаров Ю. М. Электроосаждение сплавов // В кн.: Итоги науки. Электрохимия. -М.: ВИНТИ. 1964.
225. Баешов А, Сарсембаев Б., Журинов М. Электрохимический синтез фосфида никеля из фосфорного шлама//Новости органической химии и углехимии Центрального Казахстана. -Караганда, 1993,. -С.159.
226. Сарсембаев Б., Баешов А, Журинов М. Электрохимический синтез фосфида кобальта из фосфорного шлама//КИМС. 1993, №6. -С.88-90.

227. А.с. СССР 1635592. Способ получения фосфида кобальта / Сарсембаев Б., Баетов А., Журинов М. и др. 24.05.89
228. Кипарисов С.С. и др. Использование порошкообразных псевдооживленных электродов для получения цветных металлов // Серия производство тяжелых цветных металлов. ЦНИИцветмет МЦМ СССР, 1981, Вып 9, 148с.
229. Дорош Т.П., Галушко В.П. Изучение процесса катодного восстановления некоторых труднорастворимых соединений серебра // Укр. хим.журн., 1961, Т.7, N5, С.607-612
230. Шваб Н.А., Каздобин К.А., Агупин А.О. Электроосаждение металлов подгруппы меди на псевдооживленные электроды из углеродных материалов // Цветные металлы, 1985, N5, С.35-37.
231. Неорганическая химия. – Под ред. Третьякова Ю.Д., Т.2. - М.: Academia, 2004. -213с.
232. Осадченко И.М., Томилов А.П. Гидриды фосфора //Усп. химии. Т.38, Вып.6, 1969, С.1089-1107
233. Grove W.B. //J. Fm. Chem. Soc.-1863.-16.-P. 263
234. Пат. 1112722 ФРГ, НКИ 12131 /Price D.T., Gordon I.; Albright and Wilson, Hooker Chemical Corp.- №A35249; Заявл. 01.08.60; Оpubл. 17.08.61
235. Пат. 889639 Англия МКИС01В /Price D.T., Gordon I; Albright and Wilson Ltd. №26293/59; Заявл. 26.06.60. Оpubл. 21.02.62
236. Осадченко И.М. Электрохимия фосфорсодержащих соединений: диссертация ... доктора химических наук: 05.17.03.- Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2001.- 149 с.: ил. РГБ ОД, 71 02-2/99-9
237. Пат. 1042391 Англия, МКИ СО1В /Miller G.T.; Albright and Wilson Ltd. №9212/64; Заявл. 04.03.64.; Оpubл. 14.09.66
238. Пат. 3404076 США, НКИ 204-101 /Наусок Е.В., Rhodes P.R/Shell oil Co.-№448475; Заявл. 15.04.65.; Оpubл. 01.10.68
239. Осадченко И.М., Томилов А.П. //Ж. прикл. химии. -1969, 42, №6.- С. 1404-1405.
240. Осадченко И.М., Томилов А.П. //Ж. прикл. Хими. -1970, 43, №6,- С. 1255-1261.
241. Осадченко И.М., Томилов А.П. //Ж. прикл. Химии. -1970, 43, №6,- С. 1255-1261
242. Томилов А.П., Осадченко И.М. //Ж. Всес. хим. о-ва. -1972, 17, №6.-С.691-692
243. Осадченко И.М., Рублев В.В., Томилов А.П. //Функциональные органические соединения и полимеры. Тр. Волгоградского политехнического института.-Волгоград.- 1975.-С.318-320
244. Астахова Р.К., Белустин А.А., Беренблит В.В., Богоявленский А.Ф., Сухотин А.М. Справочник по электрохимии, Ленинград, Химия, 1981.
245. Полимбетова Г.С., Борангазиева А.К., Абдраимова Р.Р., Акбаева Д.Н., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О. Кинетика и механизм окисления фосфинакилородом в растворах комплексов меди (I,II). Известия НАН РК. Серия химии и технологии. 4(418), 2016, С.42-47

246. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Меньчикова Г.Н., Моисеева Г.Н., Гехман А.Е. Гомогенное каталитическое окисление легких алканов. Разрыв связей С-С в мягких условиях // Кинетика и катализ. Т. 51, № 5. С. 691-696, 2010.

247. Ping, H.-J. Bart, W. Xueqian, MaLiping, C. Liang, Removal of  $P_4$ ,  $PH_3$ , and  $H_2S$  from Yellow Phosphoric Tail Gas by a Catalytic Oxidation Process, Strategic Study of Chinese Academy of Engineering, vol. 7, no. 6, pp. 27-35, 2005.

248. L.Yang, H.Yi, X.Tang, P.Ning, Q.Yu, Z.Ye, “Effect of rare earth addition on Cu-Fe/AC adsorbents for phosphine adsorption from yellow phosphorous tail gas,” Journal of Rare Earths - J RARE EARTH, vol. 28, pp. 322-325, 2010.

249. X.Tang, J.Xue, C.Xing, Catalytic decomposition of toxic phosphine gas on the developed nickel 411 ferrite nanocrystals supported by Halloysite nanotubes, Applied Surface Science, vol. 530, 147264, 2020.

250. G. Qu, J.Zhang, Y.Lin, J.Li, P.Ning, and Y. Yu, Electrochemical method for wet removal of phosphine// Environ. Prog. Sustainable Energy, vol. 34, no. 6, pp. 1640-1646, 2015.

251. A.M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, and M.Mascia, “On the performance of Ti/SnO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment,” Journal of Applied Electrochemistry, no. 29, pp. 147–151, 1999.

252. Telegdi, A. Shaban, G. Vastag, Biocorrosion—Steel, Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry, pp. 28-42, 2018.

253. T. Wu, J. Kim, Nosnag V. Myung, “Electrochemical Mechanism of Tellurium Reduction in Alkaline Medium,” Front. Chem., Sec. Electrochemistry, vol. 8, 2020. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00084>

254. S.O. Ekolu, S. Diop and F. Azene, “Potentiodynamic polarization study of the corrosion characteristics of acid mine drainage,” Proceedings of the first international conference on construction materials and structures. -2014: 1436-1441.

255. Патент на полезную модель №9354. Способ электрохимического окисления фосфина в кислых растворах// Тукибаева А.С., Баешов А., Баешова А.К., Исабаев Н.Н., Абжалов Р.С. Бюлл. №28 от 12.07.2024

256. Тукибаева А.С., Базарбаева А. Фосфиннің қышқыл ерітінділерде электрохимиялық тотығуы/ «Әуезов оқулары-19: Тәуелсіз Қазақстанға – 30 жыл» атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының еңбектері. – Шымкент: М. Әуезов ат. ОҚУ, 2021.-Б.321-323

257. Tukibayeva A., Bayeshov A., Asylbekova D., Aikozova L. and Essentayeva A. Potentiodynamic Polarization Study of  $PH_3$  Electrochemical Oxidation // Electrochem. Sci. Adv., 2024, e202400025. <https://doi.org/10.1002/elsa.202400025>

258. Тукибаева А.С., Баешов А., Жұрынов М.Ж. Обезвреживание фосфинсодержащих газов электрохимическим путем в сернокислой среде//В сб. Международной научно-техн. конф. “Наука-образование-производство в решении экологических проблем”, Уфа, 1999, -С.54-56

259. Тукибаева А.С., Баяшов А., Жұрынов М.Ж. Фосфин газын электрохимиялық әдіспен тотықтыру//В сб. Международн. Симпозиума “Химическая наука как основаразвития химической промышленности Казахстана в XXI веке”, 2001, -С.106-107
260. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Высшая школа, 1984, 519с
261. Предпатент РК N 15504 Способ электрохимического окисления фосфина// Тукибаева А.С., Журинов М.Ж., Баяшов А.Б., Баяшова А.К.от 13.01.2005.
262. Тукибаева А.С., Баяшов А., Жұрынов М.Ж. Құрамында фосфині бар қалдықтарды электролиз жолымен нейтрал ортадатотықтыру//В сб. научно-практ. Конференции “Ауезовские чтения-2”, Шымкент, 1999, -С.162-164
263. Түкібаева А.С., Баяшов А., Жұрынов М.Ж. Құрамында фосфині бар өндіріс қалдықтарын тотықтыру негізінде залалсыздандыру // Ясауи хабаршысы, Түркістан, 2000, N6, С.3-8.
264. Киреев В.А. Курс физической химии, Химия, 1975, 775с
265. Справочник химика..Ленингр. отд., 1964, Т.3, 1008с
266. A. Tukibayeva, A. Bayeshov, R. Abzhalov, D.D. Asylbekova, and A.Yessentayeva. The Role of Copper (II) Ions in the Process of Anodic Oxidation of Phosphine in an Acidic Medium// News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology Vol. 3, no. 456(2023): 175–186.
267. Иванов А., Петров В. Фосфорная кислота и её применение. Издательство «Химия», Москва. 2015.
268. Zhang L, Wang X. Thermal phosphoric acid production and impurities removal: a review. Journal of Industrial Chemistry. 2020, 78(4): 1123–1134.
269. Liu Y et al. Flotation separation of phosphoric acid sludges. Minerals Engineering. 2018, 123: 45–52.
270. Chen Z et al. Effect of collectors on flotation of iron-containing particles in phosphoric acid. Separation Science and Technology. 2019, 54(3): 483–491.
271. Smirnov V, Kuznetsov N. Chemical methods for cleaning acid solutions. Nauka Publishing House, St. Petersburg, 2017.
272. Kumar P and Singh R. Coagulation and flocculation for phosphoric acid treatment: an overview. Environmental Progress & Sustainable Energy. 2019, 38(5): 1345–1353.
274. Petrov K and Ivanov M. Sorption methods in phosphoric acid purification. Russian Journal of Applied Chemistry. 2016, 89(12): 1997–2003
275. Raut E, Thakur A and Chaudhari A. Review on toxic metal ions removal by using activated carbon prepared from natural biomaterials. Journal of Physics: Conference Series. 2021, 1913. 012091. 10.1088/1742-6596/1913/1/0120
276. Haihao Tang. Purification of phosphoric acid by melt crystallization. Dr.-Ing. Center for Engineering Sciences at Martin Luther University Halle-

Wittenberg, [https://opendata.uni-halle.de/bitstream/1981185920/8515/1/Thesis%20submission Haihao%20Tang.pdf](https://opendata.uni-halle.de/bitstream/1981185920/8515/1/Thesis%20submission%20Haihao%20Tang.pdf)

277. Аханбаев К. Жалпы және аорганикалық химия. Оқулық. – Алматы, 1999, 560б

278. Шоқыбаев Ж.А.Бейорганикалық химия және аналитикалық химия. Оқу құралы- Алматы, 2003, 320 б.

279. Бірімжанов. Б .А. Жалпы химия. Алматы. 2001, 744 б.

280. Романова Н.В., Демиденко Н.В. Фосфорноватистая кислота ее соли //Усп. химии, 1975, Т.XLIV, Вып.12, С.2150-2170

281. Ершов В. А. и др. Исследование процесса окисления фосфористой кислоты в растворе фосфорной кислоты //Труды ЛенНИИГипрохима. 1977, Вып. 27, С.100-104.

282. Дьяков А.А., Розенблюм Р.Р. Определение гипофосфита в растворе химического никелирования // Заводская лаб. 1964, Т.30, N10, С.1216-1219.

283. Randin I.P., Hintermann H.E. Nickel obtained by reduction with hypophosphite. // Microtechnic. 1972, Vol.26, N26, P.372-375.

284. Моргунова Э.М., Авербух Т.Д. К вопросу о механизме синтеза растворов гипофосфитов //ЖПХ, 1967, Т.40, Вып. 8., С.1660-1667.

285. Вахидов Р.С., Ситдикова С.Т. Полярографическое поведение гипофосфит-иона в присутствии меди // Электрохимия, 1975, Т.11, Вып.3, С.388-392

286. Poskorin P.S. On the deduction of potassiwn hexacyancobaltate (III) with hypophosphorous acid //Inorg and Nucl. Chem. Letters, 1969, Vol.5, N11, p.993-935.

287. Суворовская Н. А. и др. Физико-химические методы исследования и анализа руд и продуктов их обогащения //Научн. Сообщ. Института горного дела им. А.А. Скочинского, Москва, 1969, С. 47-54.

288. Вербицкая Т.Д., Романова Н.К. Определение гипофосфита и фосфита в присутствии фосфата //Заводская лаб., 1960, Т.6, 325с.

289. Патент США N 2642221. Electrodeposition of phosphorus -nickel, phosphorus-cobalt alloys. Оpubл. 23.06.1963

290. Патент США N 2644787. Electro-deposition of a magnetic coating. Оpubл. 0.07.1953

291. Наумов Г.В., Рыженко Б.Н., Хдаковский М.Л. Справочник термодинамических величин, Атомиздат, 1971, 240с.

292. Сарбаева Г.Т. Күкірт қышқылында «қиын еритін» Al, Pb, Ti электродтарының айнымалы токпен поляризациялаған кездегі электрохимиялық қасиеттері және олардың қосылыстарын синтездеу. Техн. ғыл. канд., Шымкент, 1997, 154с.

293. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца, Алма-Ата, 1978, 315с.

294. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия // Под ред. А.Л. Ротиняна, Химия, 1981, 424с.

295. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа, Мир, 1974, 552с.246.
296. Nickolson K.S., Shain I. Calculations of chomovoltamperemetrism measuring // Anal.Chem. V.36.,1964, p.706-708.
297. Кудряшева, Н. С. Физическая химия [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / Н. С. Кудряшева. – Электрон. дан. (2 Мб). – Красноярск: ИПК СФУ, 2009.
298. Токаева З.М. Комбинированные химико- обогатительные схемы переработки труднообогатимых окисленных медных руд. Дисс. канд. техн. наук. Алматы, 1993, 146с.
299. Дикерсон Р., Грейт Г., Хейт Д. Основные законы химии, 1982, 364с.
300. Түкібаева А.С., Баешов А., Жұрынов М.Ж. Гипофосфит-ионының катты электродтардағы қасиеттерін потенциодинамикалық қисықтар түсіру арқылы зерттеу // Яссауи хабаршысы, 2002, N4-5(36), С.223-229.
301. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. 1963, 615с.
302. Сонгина О.А. Амперометрическое титрование, Химия, 1967, 88с.
303. Коровин Н.В. Некоторые проблемы электрокатализа // Тр. Моск. энергетического института. 1972, Вып.112, С.3-18.
304. Васильев Ю.Г., Багоцкий В.С. Роль промежуточных хемосорбированных частиц в электрокатализе // Каталитические реакции в жидкой фазе. ч.2., Алма-Ата, 1974, С.323-325.
305. Тукибаева А.С., Баешов А., Жұрынов М.Ж., Баешова А.Қ. Гипофосфит-ионының натрий хлориді ерітіндісінде, графит электродында анодты тотығуы//Яссауи хабаршысы, Түркістан, 2001, N2, -С.9-13
306. Баешов А., Ибишев К.С., Джусупов Е. Анодное окисление гипофосфит-иона в растворе серной кислоты на свинцовом электроде // Проблемы получения фосфора и соединений на его основе, 1988, С.92-97.
307. Түкібаева А.С., Баешов А., Жұрынов М.Ж. Гипофосфит-ионының нейтрал ортада, қорғасын электродында анодты тотығуы // Ізденіс, 2001, N6, С.5-10.
308. Патент США N 2642221. Electrodeposition of phosphorus -nickel, phosphorus-cobalt alloys. Оpubл. 23.06.1963
309. Моргунова Э. М., Шубин А.С. Выбор катализатора при каталитическом окислении гипофосфита // ЖПХ., 1973, Т.XLVI, N5, С.957 – 960.
310. Фиошин М.Я. Успехи в области электросинтеза неорганических соединений М, Химия, 1974.-216 с.
311. Якименко Л.М., Серышев Г.А., Электрохимический синтез неорганических соединений, -М., Химия, 1984.-164 с.
312. Джафаров Э., Томилов А., Фиошин М., Электросинтез органических и неорганических веществ., Баку, Азербайжанск. гос. изд-во, 1965. -136 с.

313. Теодорадзе Г.А. Аверьякова Н.М., Электрохимических синтез хлорорганических соединений, М., Наука, 1987. -181 с.
314. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г., Электросинтез окислителей и восстановителей, Л., Химия, 1981.-212 с.
315. Фиошин М.Я., Павлов В.В., Электролиз в неорганической химии, М., Наука, -104 с.
316. Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока., М., Высшая школа, 1980.-423 с.
317. Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами / Национальный доклад по науке «О состоянии и тенденциях развития мировой и отечественной науки». Известия, № 2, С. 3-23.
318. Миомандр Ф., Садки С., Одобер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. Москва: Техносфера, 2008. – 360 с.
319. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Пленарные доклады., М.Наука, 1977.-221 с.
320. Якименко Л.М., Серышев Г.А., Электрохимический синтез неорганических соединений, -М., Химия, 1984.-164 с.
- 321 Джафаров Э., Томилов А., Фиошин М., Электросинтез органических и неорганических веществ., Баку, Азербайджанск. гос. изд-во, 1965. -136 с.
322. Фиошин М.Я. Успехи в области электросинтеза неорганических соединений М, Химия, 1974.-216 с.
323. Теодорадзе Г.А. Аверьякова Н.М., Электрохимических синтез хлорорганических соединений, М., Наука, 1987. -181 с.
324. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г., Электросинтез окислителей и восстановителей, Л., Химия, 1981.-212 с.
325. Фиошин М.Я., Павлов В.В., Электролиз в неорганической химии, М., Наука, -104 с.
326. Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока., М., Высшая школа, 1980.-423 с.
327. Доспаев М., Рустембеков К., Жарменов А. Способ получения хризоколлы, АС СССР, № 16684178 от 15.02.89
328. Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 107 с. (для служебного пользования).
329. Баешова А.К., Баешов А., Сартжан А., Абилкас А.Д. Способ получения хлорида меди (I) // Инновационный патент № 25318 – Оpubл. 20.12.2011, бюл. № 12.
330. Баешов А.Б., Доспаев М.М., Доспаев Д.М., Каримова Л.М., Жумашев К.Ж. Способ получения силиката меди // Инновационный патент РК № 22589 от 18.05.09, бюл. № 6, 15.06.2010.
331. Баешов А.Б. Применение новых электрохимических методов в решении проблем металлургии, химии и экологии // Труды и тезисы

Международной школы-семинара «Проблемы электрохимии XXI века» - Алматы, 2007. С. 37-48.

332. Баешов А.Б., Борова Е.Н. Журинов М.Ж. Способ получения сульфата двухвалентного свинца // А.с. СССР № 1546514 от 10.07.87 г.

333. Баешова А.К., Баешов А., Угорец М.З., Букетов Е.А. Катодная поляризация дисперсного селена в растворах гидроксида натрия на твердых электродах // Журнал прикладной химии. – 1980. - № 9. – С.2122-2125.

334. Баешов А.Б. Разработка научных основ новых электрохимических методов переработки медь-халькогенсодержащих материалов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук, Ташкент, 1990, с.44.

335. Баешов А.Б., Иванов Н.С. Электрохимическое поведение палладия в растворах серной кислоты при поляризации стационарными и нестационарными токами // Известия научно-технического общества «КАХАК», 2007, №3(19) с.62-68.

336. Омарова А.К. Электрохимическое поведение композиционного сера-электрода в водных растворах, канд.дисс., Алматы, 2007, 119 с.

337. Баешов А.Б., Омарова А.К., Баешова С.А., Омарова З. Способ получения тиосульфата натрия // Предварительный патент РК № 17445 от 25.11.2004 г., бюл. № 6, 2006.

338. Баешов А.Б., Омарова А.К., Мамырбекова А.К., Баешова С.А. Изучение электрохимического поведения серы в сернокислых растворах методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых // Тезисы Международного научного школа-конференции молодых ученых «Инновационные нанотехнологии в области катализа и электрохимии» Алматы, 2006, с. 45

339. Баешова А.К. Электрохимические методы извлечения металлов и халькогенов при поляризации переменным током // автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. –Алматы, 2002.

340. Баешов А., Борова Е.Н., Журинов М.Ж., Баешова А.К., Фигуриайте И.В. Совместное восстановление серы (IV) и меди (II) в сернокислых растворах // Электрохимия. – 1988. – Т.24, вып. II. – С.1564-1568.

341. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Гаипов Т.Э., Мырзабеков Б.Э., Журинов М.Ж. Электрохимическое поведение Pd, Rd, Pt при поляризации промышленным переменным током в водных растворах//«Евразийский Симпозиум по инновациям в катализе и электрохимии», тезисы докладов, 2010, Алматы, С. 184.

342. Инновационный патент РК № 22054. Способ получения платинохлористоводородной кислоты / Мырзабеков Б.Э. Иванов Н.С. / от 15.12.08, бюл. №10, 2009

344. Предпатент РК № 19300. Способ получения хлорида палладия /Баешов А.Б., Иванов Н.С. Журинов М.Ж. / от 15.09.06, бюл. № 8, 2008.

345. Предварительный патент РК №12601. Способ получения сульфата титана (III) / Баешов А.Б., Изтлеуов Г., Баешова А.К., Журинов М.Ж./от 25.09.2000 г., опубл. бюл. № 1, 2003.

346. Инновационный патент РК № 22655. Способ получения сульфата четырехвалентного титана / Баешов А.Б., Баешова А.К., Даулетбаев А./ от 19.05.09. Б.И. №7, 15.07.2010

347. Иннов.патент № 22762. Способ получения хлорид четырехвалентного титана/ Баешов А.Б., Баешова А.К., Сарбаева Г.Т./ опубл. 24.06.09 бюл. № 8, 18.08.2010.

348. Предварительный патент РК №13017. Способ получения двойной соли сульфата титана и аммония / Баешов А.Б., Изтлеуов Г., Баешова А.К., Мадиев У.К. / от 13.08.2001г., опубл. бюл. №5, 15.05.03

349. Инновационный патент РК № 24093. Способ получения вольфрамата натрия / Баешов А.Б., Иванов Н.С., Абдувалиева У.А. / от 10.06.2010, Бюл. № 6, 2011.

350. Предварительный патент РК № 18333. Электрохимический способ переработки молибденового лома и отходов/ Баешов А.Б., Баешова С.А., Журинов М.Ж. / от 12.09.05., бюл. №3, 2007

351. Баешов А.Б., Ибишев К.С., Букетов Е.А., Оралов Т.А., Сергиенко В. Способ переработки фосфорного шлама // А.с. СССР №1183563 от 09.11.82 Б.И. №37, 1985 г

352. Баешов А.Б., Сарсембаев Б., Журинов М.Ж., Урисбаев Т. Электрохимический способ получения фосфида никеля // А.с. СССР №1570347 от 10.07.87 (не подлежит публикации в открытой печати).

353. Баешов А.Б., Сарсенбаев Б., Журинов М.Ж., Урисбаев Т. и др. Способ получения фосфида кобальта // А.с. СССР № 1635592 от 24.05.89 г. (не подлежит публикации в открытой печати).

354. Баешов А.Б., Кожиков Б.Е., Бейбитова А., Фигуринайте И., Угорец М.З., Гладышев В. Способ электрохимического восстановления пятивалентного мышьяка из сернокислых растворов // А.с. СССР № 1300984 от 07.06.85 (для служебного пользования).

355. Фоманюк С.С., Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я., Мирная Т.А., Асаула В.Н., Яремчук Г.Т. Получение наночастиц CdSe методом электросинтеза / Украинский химический журнал, 2011, Т. 77, №5. - С. 35-38.

356. Болвако А.К., Черник А.А., Жарский И.М. Электрохимический синтез озона в растворах  $\text{HClO}_4$  на  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$  – анодах / Вестник Харьковского Национального университета. Вып. Химия17 (40). - № 870. 2009, -С 125-128.

357. Евсеев А.К., Хубутия М.Ш., Гольдин М.М., Волков А.Г., Колдаев А.А. Электрохимическое получение пероксодисульфатов из разбавленных растворов сульфатов для детоксикации биологических сред / Электрохимия. Т. 44, № 8. 2008, - С. 972-981.

358. Смирнов М.К., Турыгин В.В., Шалашова Н.Н., Худенко А.В., Томилов А.П. Электрохимическое восстановление As (III) в кислых средах / Журн. Неорганические материалы. Т. 43, № 1. -2007, С. 27-32.

359. Ю.Г. Будникова, Т.В. Грязнова, С.А. Краснов, И.М. Магдеев, Синяшин О.Г. Создание экологически безопасных и наукоёмких электрохимических технологий / Электрохимия. -Т. 43, № 11. -2007, С.159-164.

360. В.В. Турыгин, М.К. Смирнов, А.В. Худенко, С.В. Николашин, В.А. Фёдоров, Томилов А.П. Электрохимический синтез фосфина из низших кислот фосфора / Неорганические материалы. - Том 45. № 12, - 2009, -С.1484-1490.

361. Букатова Г.А., Кузнецов С.А., Гон-Эскар М. Электрохимический синтез боридов редкоземельных металлов (Eu, Nd) в расплавах солей / Электрохимия. Том 43. № 8. 2007. С. 978-985.

362. Турыгин В.В., Смирнов М.К., Шалашова Н.Н., Худенко А.В., Николашин С.В., Федоров В.А., Томилов А.П. Получение германа электрохимическим методом / Неорганические материалы. 2008. Том 44. № 10. С. 1208-1212.

363. С.В. Кузнецова, С.А. Кузнецов Электрохимический синтез силицидов гафния / Электрохимия, том 45. № 7. 2009.С. 804-811.

364. Сычев Я.И. Электрохимический синтез углеродных нанотрубок в ионных расплавах / канд.дисс., специальность: Электрохимия: 02.00.05.; Краснодар, -2006, -123 с.

ТУКИБАЕВА АЙНУР СҰЛТАНХАНҚЫЗЫ

БАЕШОВ АБДУАЛИ

**Құрамында фосфор бар қалдықтарды электрохимиялық  
әдістермен залалсыздандыру және оның қосылыстарын  
синтездеу**

**МОНОГРАФИЯ**

Подписано в печать

Формат бумаги X<sup>x</sup> Y 1/16

Бумага типографическая. Печать офсетная. Объем 12,6 п.л.

Тираж 100 Заказ №