

7-Дәріс

Марганецтің оттекті қосылыстарын алу

Марганец диоксидінің электрохимиялық өндірісі

Жалпы шолу

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

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

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



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

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

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

Процестің теориялық негіздері

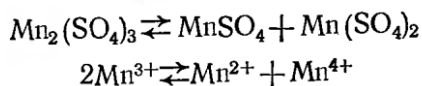
Белгілі электролиз жағдайында анодта марганецті (II) тотықтыру арқылы MnO_2 қатты өнімдерін алуға болады. MnO_2 электрохимиялық түзілу механизмінің негізгі екі түрлі көзқарасы бар. Бірінші көзқарас бойынша біріншілік анодтың тотығу өнімі марганец қышқылы, ол кейін марганец (II) және марганец (IV) тотығады. Екінші көзқарас бойынша Mn^{2+} - біріншілік тотығу процесі Mn^{3+} тотығып, ол кейін Mn^{4+} дейін тотығады. Марганец сульфатының (қышқыл ерітіндіде) электролизімен MnO_2 түзілу механизмін анықтауды тұрақты ток тығыздығында осциллографиялық әдіспен платина электродының поляризациясында жүргізеді. 70-суреттегі нәтижелер бойынша марганецтің (II) тотығуы ~ 1.4 басталады.

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

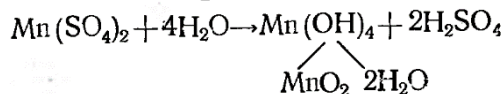
Mn^{3+} біріншілік анодтық түзілуі (марганец сульфатының қышқыл ерітіндісіндегі электролизіндегі анодтық зонада) спектрдің жұтылуынан байқалған.

Күшті қышқылды ерітіндіде марганецтің анодтық тотығуы екі сатыда жүреді: бірінші Mn^{2+} -тен Mn^{3+} дейін барлық иондар (Mn^{2+} -тен Mn^{3+} дейінгі) тотыққаннан кейін, Mn^{3+} -тің Mn^{4+} дейін тотығуы басталады.

Әлсіз қышқылды ортадағы, анодтан алынған $Mn(SO_4)_2$ бірден $Mn(OH)_4$ түзе гидролизденеді Mn^{3+} -тен Mn^{4+} түзілуі диспропорционирования әсерінен жүреді:



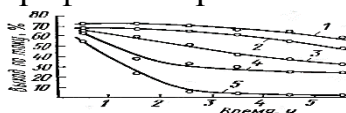
MnO_2 тұну мөлшерін байланысты теңдеу оң жаққа ығысады. MnO_2 түзілуі $Mn(SO_4)_2$ гидролизі нәтижесінде жүзеге асады:



Mn^{3+} және Mn^{4+} иондарының ерітіндідегі тұрақтылығы және гидролиздену дәрежесі ортаның қышқылдығына және тұздардың концентрациясына байланысты.

Марганец(III) тұзының гидролизінен кейінгі және ары қарай алынған дегидратациядан кейінгі өнімдерді анализдегенде марганец диоксидінің құрамы $MnO_{1,86}$ гидролизден кейінгі тұздың Mn^{4+} және дегидратацияның гидратының құрамы $MnO_{1,91}$, Mn^{4+} -тұзының гидролизі біткеннен кейінгі тотығу-тотықсыздану потенциалы 1,36-1,39В құрайды. Электролиз процесіне электролит құрамы, электрод және электролиттің тоқтығыздығы, $T^{\circ}C$ мен электролит қоспасы әсер етеді. Қоспаның әсері электролиз процесіне әсері графикте көрсетілген.

Рис. 72. Влияние примесей на процесс электролиза:
 начальная смесь: $MnSO_4$ 200 г/л, H_2SO_4 темп-пература 20-25 $^{\circ}C$, анодная смесь: кислота 30 г/л, 1000 г/л, примесь алюминия 2,50 г/л; 2 — примесь меди 0,05 г/л; 3 — примесь флюора 3 г/л; 4 — примесь PbO_2 20 г/л (по данным С. А. Заревского и Р. А. Лившица)



Марганец диоксидінің сапасына электролиз жағдайының әсері

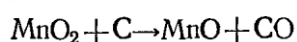
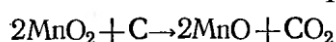
Электролиз жағдайын өзгерту арқылы алдын ала берілген қасиеті бар марганец диоксидін алуға болады. ЭДМ-1 (майда кристаллды MnO_2) алғанда белгілі интервалдағы күкірт қышқылының құрамында (сурет 73 а) MnO_2 каталиттік активтілігі және электролитте марганец сульфатының концентрациясы жоғарлайды (сурет 73б)).

MnO₂ каталиттік активтілігіне электролиттің температурасы әсер етеді: температураың өсуімен 10-нан 70⁰С дейін ЭДМ-1 каталиттік активтілігі екі есеге төмендейді және дисперстігі де азаяды. ЭДМ-2 анодтық тоқ тығыздығы, температура және марганец тұзының табиғаты әсер етеді.

Технология, өндірістің және құрылғылардың технологиялық сызбанұсқасы

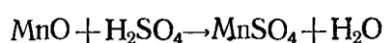
Марганец диоксидінің өндірісі келесі сатылардан тұрады: 1- Марганец рудасын тотықсыздандыру, 2- MnSO₄ алу және тазалау, 3-электролитті дайындау, 4-электролиз, 5-жуу, 6-кептіру.

- 1- *Марганец рудасын тотықсыздандыру.* Күкірт қышқылында еріткенде тотықсыздандыруды тек марганец рудаларын қолданады, себебі карбонатты рудалар қышқылда бірден еріп кетеді. Карбонатты рудаларда марганецтің құрамы кедей(аз) және еріткеннен кейін шыламдық қалдықтардың мөлшері көп болады, ол ары қарай қолдануға проблемалар туғызады. Оксидті марганецті рудалардың бай концентраттарын көмірмен немесе генератор газымен тотықсыздандырады. 85-90% рудадан және 15-10% көмірден тұратын шихтаны 600-800⁰С қыздырып, марганец оксидін (II) алады да, ауадағы оттегімен тотығып кетпес үшін герметикалық сыйымдылыққа немесе бірден суға салады:



- 2- *MnSO₄ алу және тазалау.*

MnSO₄ техникалық марганец оксидін (II) электролизден кейінгі қышқыл ерітіндіні өңдеу арқылы алады. Марганец оксидін (II) күкірт қышқылында еріткенде:



ерітіндіге қоспа түрінде темірдің, мыстың, никельдің, кобальтың, алюминийдің, магнийдің және сілтілік металдардың сульфаттары өтеді. Ерітіндіні зиянды қоспалардан тазалайды. Көптеген қоспалар гидроксид түрінде тұнбаға түсіреді. Ерітіндіден темірді тазалау үшін алдын ала марганец диоксидімен Fe₂(SO₄)₃ дейін тотықтырады, тұну рН ~2-2,6 жүреді. Электроңдау металдардың (мыс және т.б.) қоспасын сульфидтер түрінде тазалайды, оған натрий сульфидін немесе барий сульфидін қосады. Фильтрленген ерітіндіні электролит дайындауға қолданады.

- 3-*электролитті дайындау*

ЭДМ-2 алу үшін электролит құрамы мынадай болады: MnSO₄~100г/л, H₂SO₄~10г/л, ЭДМ-1 алу үшін электролит құрамы: MnSO₄~300-350г/л, H₂SO₄~180-200г/л. Мұндай электролиттер, екі жағдайда да қажетті сападағы өнімдерді алуға мүмкіндік береді. Электролиттерді қышқылға төзімді бактарға дайындайды. Күкірт қышқылды электролиттердің коррективоркасы салқындатып, араластыру арқылы жүргізеді.

- 4-*марганец сульфатының электролизі*

Алғашқы анодтық тоқ тығыздығы ~150А/м²

Электролиз процесін жүзеге асыру үшін қорғасын электродында, анодтағы ток тығыздығы $750\text{A}/\text{m}^2$, катодтағы $1000\text{-}1200\text{A}/\text{m}^2$ болу қажет.

5-марганец диоксидін жуу, ЭДМ-2 электролизердан алғаннан кейін графитті анод сымымен MnO_2 шековой драбилкамен майдалайды. Сонан кейін графиттен MnO_2 металлургиялық тұнбалы машинамен бөліп алады. Қорғасын анодтық сымымен жұмыс жасағанда қорғасынды MnO_2 бөліп алғаннан соң, қорғасынды балқытып, жаңа анодтық сым дайындайды. MnO_2 бөлшектерін 95% сито арқылы өту үшін ұсақтайды.

Алынған өнімді жуып, сүзіп, кептіруге жібереді.

6-кептіру MnO_2 325°C температурадан жоғарлағанда электрохимиялық активті-гамма формадан активсіз бета-формаға ауысып кетеді, сондықтан оларды аса жоғары емес температурада кептіреді. ЭДМ-1 ді гидратқа ыдырап кетпес үшін 100°C та, ал ЭДМ-2 барабанды кептіргіште жүргізеді, сонан кейін барабандарға **расфосовывать** етеді.

Қолданылған әдебиеттер

1. Миомандр А.В Электрохимия. М. 2008г.
2. Кудреева Л.К., Курбатов А.П. Гальваникалық қаптамалар алудың технологиясы бойынша практикалық жұмыстарды орындауға оқу - әдістемелік құралы, 2009. – 34 б.
3. А.М. Аргимбаева, Б.Д. Бүркітбаева, Р.А. Нурманова. Электрохимияның таңдамалы тараулары, 2013. – 108 б.
4. Кудреева Л.К. Гальваникалық қаптамалар алу технологиясы, 2021. – 184 б.
5. Аргимбаева А.М. Талдаудың физика – химиялық әдістері, 2013. - 204 б.
6. Бешов А.Б., Бешова А.К. Электрохимия, 2014. - 204 б.
7. Кудреева Л.К., Курбатов А.П. Руководство по выполнению работ практикума «Технология электрохимических производств – Алматы: Қазақ университеті 2015, - 56 б. ISBN 978-601-04-1472-3
8. Кудреева Л.К., Электрохимиялық өндірістер технологиясы» курсы бойынша практикалық жұмыстарды орындауға нұсқаулық – Алматы: Қазақ университеті 2015, - 52 б. ISBN 978-601-04-1295-8
9. К.К. Кабдулкаримова, Е.А.Әубәкіров. Электрохимия өндірісінің технологиясы. Плазмахимия: Оқу құралы. –Алматы: 2016. – 286 б