

Lecture №8.

Electrolysis powder technology

8-MA'RUZA

MAVZU: ELEKTROLIZ USULIDA KUKUN OLIISH TEXNOLOGIYASI

Reja:

8.1 Elektroliz haqida umumiy tushunchalar

8.2 Elektroliz qonunlari

8.3 Elektroliz usulida metall va qotishmalarni kukunini ishlab chiqarish

8.4 Elektroliz usulida nikel kukuni olish.

Tayanch so'zlar va iboralar. Kukun metallurgiyasi, Elektroliz, elektr toki, o'tkazgich, metall ionlari, katod, anod, kation, anion, ekvivalent, elektromanfiylik.

8.1 Elektroliz haqida umumiy tushunchalar

Elektroliz - bu kamaytiruvchi vositalar yordamida emas, balki elektr tokining energiyasidan foydalangan holda amalga oshiriladigan qaytarilish jarayoni hisoblanadi. Uning afzalliklari orasida ko'p qirralilik, olingan metall kukunlarining yuqori tozaligi va ularning yaxshi texnologik xususiyatlari mavjud ekanligidadir. Elektrolizning eng muhim kamchiliklari yuqori energiya intensivligi va unchalik unumdorligi hisoblanadi.

Kukunlarning elektrolitik ishlab chiqarilishi izolyatsiya qilingan metall yoki uning kislorodsiz eritilgan tuzlari birikmalarining suvli eritmalarini ular orqali to'g'ridan-to'g'ri elektr tokini o'tkazib parchalanishidan va keyinchalik katoddagi tegishli metall ionlarini chiqarilishidan iborat. MeO. Elektrolizda ishlatiladigan eritmalar yoki eritilgan tuzlar elektrolitlar deb ataladi va ikkinchi turdagi o'tkazgichlar deb tasniflanadi, bunda elektr energiyasini uzatish ushbu kimyoviy birikmalar molekulalarning dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'lgan musbat va manfiy ionlarning harakati bilan amalga oshiriladi.

Elektrokimyoviy konversiya jarayoni interfeys elektrodida (anod yoki katod) - elektrolitda (eritma yoki eruvchi) sodir bo'ladi. Elektr tokining manbai harakatlantiruvchi kuch rolini o'ynaydi (o'ziga xos "nasos"), elektronlarni elektr zanjiridagi bir qutbdan boshqasiga biriktiradi yoki yo'naltiradi. Elektronlarni shunday majburan "nasos" qilish natijasida katodda ortiqcha zaryadlangan elektronlar hosil bo'ladi va u manfiy zaryadga ega bo'ladi, elektronlarning bir qismini katod boshqa elektrod (anod) esa ijobiy zaryadga ega bo'ladi.

Chiqarilgan metall ionlarining manbalari, qoida tariqasida, ushbu metalni o'z ichiga olgan anod va tegishli metalning eruvchan yoki eritilgan birikmasini o'z ichiga olgan elektrolitdir. Eritmaydigan anodlardan foydalanilgan hollarda elektrolit ajralgan metallning manbai hisoblanadi. Tashqi elektr maydoni bo'lmagan taqdirda elektrolitdagi ionlar tartibsiz ravishda harakatlanadi. Elektr maydonini tatbiq etganda ionlarning harakati yanada tartibli bo'ladi va musbat zaryadlangan ionlar (kationlar) katodga, manfiy zaryadlangan ionlar (anionlar) anodga yaqinlashadi. Elektrodga berilgan kuchlanish qancha ko'p bo'lsa, ionlarning harakatlanish tezligi shuncha yuqori bo'ladi. Metall ionining tiklanishi, ya'ni uning elektr neytral atomiga aylanishi ma'lum miqdordagi energiya sarfi bilan bog'liq bo'lganligi sababli, birinchi navbatda zaryadsizlanish jarayoni sodir bo'ladi, bu esa kam energiya talab qiladi.

Shu nuqtai nazardan, elektroliz bir vaqtning o'zida tozalanadi, chunki ma'lum bir kuchlanishda elektrolitdagi barcha kationlar katodda chiqarilishi mumkin emas.

Katodda ajratish uchun zarur bo'lgan kuchlanish kattaligiga muvofiq, metallar ma'lum bir ketma-ketlikda joylashib, bir qator kuchlanishlarni hosil qiladi, masalan, Zn, Fe, Sn, Cu, Ag, Au (rux, temir, qalay, mis, kumush, oltin) shular jumlasidan. Ushbu qatorda metall qanchalik chap tomonda bo'lsa, u shunchalik elektromanfiy emas, izolyatsiya uchun katodda ko'proq kuchlanish talab etiladi. Masalan, temir misning chap tomonidagi voltajlar qatorida, mis esa kumushning chap tomonida, ya'ni mis temirga qaraganda aktivroq, kumush esa bo'larning hammasidan o'tkazuvchanligi yuqori hisoblanadi.

Muvozanat sharoitida har qanday metallar tegishli kuchlanishda ajralib chiqsa, katodga ko'proq elektromanfiy elementlarning ionlari chiqarilmaydi. Shu bilan birga, elektrolitda va katodda har doim shunday sharoitlarni yaratish mumkinki, ular bo'shatilgan metall ionlari bilan bir qatorda, ko'proq elektromanfiy elementlarning ionlari ham zaryadlarni uzatishda ishtirok etadi. Natijada katoddagi kuchlanishning oshishi haddan tashqari kuchlanish deb ataladi va uni hisobga olish kerak, chunki elektroliz jarayonida elektrolitdan turli metallarni birgalikda ajratish mumkin bo'ladi.

Metallning kislorodga yaqinligi qanchalik katta bo'lsa, uni suvli eritmadan ajratish shunchalik qiyin bo'ladi. Shuning uchun alyuminiy, magniy, zirkoniy, titan va boshqalar kabi metallar mos metalning eritilgan tuzlari elektrolizidan foydalanib suvli eritmalardan ajratilmaydi.

Metallni elektrolitik ajratishda Faradey qonuniga muvofiq katodning miqdori tok kuchiga, uning elektrolit va elektrokimyoviy ekvivalenti orqali o'tadigan vaqtiga (ya'ni amper-soatiga chiqarilgan metall miqdori) to'g'ridan-to'g'ri proporsionaldir. Shu bilan birga, elektroliz paytida haqiqatan ham olingan cho'kma miqdori har doim hisoblanganlardan kam bo'ladi. Katodda bir nechta elementlarning (odatda ikki yoki uch) ionlarini birgalikda chiqarilishi va yon jarayonlarning paydo bo'lishi (masalan, ajratilgan metallning elektrolitda erishi) bilan ham, oqib chiqishi bilan ham bog'liqdir. Hisoblangan va aslida olingan cho'kindi miqdori o'rtasidagi nomuvofiqlik darajasini baholash uchun oqim samaradorligi deb nomlangan ko'rsatkich ishlatiladi, va % larda belgilanadi.

8.2 Elektroliz qonunlari

Faradeyning I qonuni. Elektroliz vaqtida elektroddan ajralib chiqqan moddaning massasi eritmadan o'tgan elektr toki miqdoriga hamda vaqtiga to'g'ri proporsionaldir. Ya'ni, anodda erigan yoki katodda ajralgan moddaning massasi tok kuchiga hamda bajarilish vaqtiga to'g'ri proporsionaldir.

Bu jarayonda elektr miqdori tok kuchi va uning o'tish vaqtiga teng bo'lib, Kulonlarda o'lchanadi, ($1 (K)=1 (A) \cdot 1 (s)$). Masalan, 3 soat maboynida o'tgan tok 10 (A) bo'lib, katodda 32,8 g nikel ajralgan bolsa, shuningdek, 2 soat maboynida 15 (A) tok o'tganda yoki 1 soat maboynida 30 (A) tok o'tganda ham xuddi shunday miqdorda nikel ajraladi.

Faradeyning II qonuni. Agar bir nechta ketma-ket ulangan elektrolitlar orqali bir xil miqdorda elektr toki o'tkazilsa erigan modda yoki ajralib chiqqan massa miqdori o'sha moddaning kimyoviy ekvivalentiga proporsionaldir.

Kimyoviy ekvivalent moddaning molekulyar massasi yoki elementning atom massasiga teng. Masalan, ikki valentli qalay 59,35, ikki valantli temir 27,92. Bunda qalay va temir eritmasidan o'tgan elektr miqdori 1 (A•s) bo'lganda katodda ajralgan qalay massasi temir massasidan ~ 2,1 marta katta bo'ladi.

Elektroliz vaqtida har qanday moddadan bir mol-ekvivalent ajratish uchun elektrolit orqali 26,8 amper•soat elektr miqdori yoki $F=96500$ kulon toki o'tishi kerak. Bu son Faradey soni (F) deyiladi.

Faradey qonunlaridan

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{F} \quad \text{yoki} \quad m = \frac{E \cdot Q}{F} \quad \text{ifoda kelib chiqadi}$$

Bunda, m – moddaning massasi, E – moddaning gramm ekvivalenti ($g\text{-ekv}$); I – tok kuchi; Q – elektr miqdori; t – vaqt; F – Faradey soni; $F=96500 (Kl)$.

Elektroliz jarayonida katodda metallning cho'kishi va bilan bir qatorda vodorod ajraladi. Shuningdek, bu vaqtda elektr tokining bir qismini iste'mol qiluvchi boshqa qo'shimcha jarayonlar ham yuz beradi. Shuning uchun, cho'kkan metallning haqiqiy massasi Faraday qonuniga muvofiq nazariy jihatdan ancha past bo'ladi. Katodda amaliy aniqlangan metall miqdori (m)ning nazariy qiymqti (m_m)ga bo'lgan nisbati tok bo'yicha katodda metallning chiqishi deb ataladi va u foizlarda ifodalanadi:

$$W_t = \frac{m}{m_m} 100\% = \frac{m}{qIt} 100\%$$

Tok bo'yicha metallning chiqishi (W) elektrolizning eng muhim ko'rsatkichlaridan biridir. Metall chiqishining fizik mohiyati elektr tokining foydalanish koeffitsientini bildiradi. Masalan, xromlashda $W_t=10-18$ foiz bo'lsa, temirlashda $W_t=85-95$ foizni tashkil qiladi. Metall cho'ktirish uchun xromlash jarayonida elektrolizda foydalangan tokning 10-18 foizi, temirlashda esa 85-95 foiz foydalaniladi. Tok bo'yicha anod chiqishi amalda anodda erigan metall miqdorining nazariy qiymatiga nisbati bilan aniqlanadi.

Ba'zi eritmalar elektrolizi jarayonida tok faqat bitta elektrokimyoviy reaksiyaga, metall ajralishiga sarflanadi. Natijada tok bo'yicha katodda metall chiqishi (ayniqsa, kumush va mis cho'ktirishda) amalda 100% ga teng. Bu holda, elektrolitlar moddalarining miqdori bo'yicha elektrolit orqali o'tgan elektr miqdori (It) ni aniqlash mumkin.

Elektrolitik kukunlarning zarracha kattaligi, tarkibi va tuzilishiga ta'sir qiluvchi asosiy omillar oqim zichligi, harorat, suvli elektrolitning kislotaligi va konsentratsiyasi hisoblanadi. Kukunlarning zarracha kattaligi va ularning zarracha kattaligi birinchi navbatda (boshqa barcha narsalar teng) oqim zichligi bilan aniqlanadi; bu holda, qoida tariqasida, oqim zichligining oshishi katodda ko'proq tarqalgan konlarning yog'inlanishiga yordam beradi. Biroq, ushbu qoidalar universal emas. Masalan, ajralib chiqqan metall kationlarining konsentratsiyasi ahamiyatsiz bo'lgan murakkab siyanid eritmalarini elektroliz qilish paytida chang cho'kmalar hosil bo'lishini kutish mumkin; aslida, juda yuqori oqim zichligida ham va vodorodning yotqizilgan metall bilan bir vaqtda evolyutsiyasi bilan ham siyanid eritmalaridan chang cho'kmalar olinmaydi.

Katoddagi kukun qatlamining o'sish davomiyligi katod oqimi zichligiga ta'sir qiladi, chunki kukun katodlarning har birining umumiy sirtini sezilarli darajada oshiradi va shunga mos ravishda oqim zichligi pasayadi. Bunday holda katodda kattaroq va kattaroq zarralar hosil bo'la boshlaydi va oxir-oqibat shimgich yoki

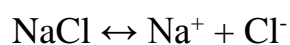
zich qobiq paydo bo'lishi mumkin. Kukunni o'z vaqtida olib tashlamaslik anod va katodning katod koni orqali qisqa tutashuviga olib kelishi mumkin. Shu munosabat bilan katodda kukun birikishining davomiyligi oldindan aniqlanadi va elektroliz jarayonida qat'iy rioya qilinadi.

8.3 Elektroliz usulida metall va qotishmalarni kukunini ishlab chiqarish.

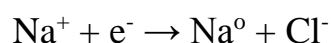
Bu usulda asosan metall va qotishmalarning suvdagi tuzli eritmalaridan yoki ularni yuqori temperaturalarda erigan tuzlaridan, doimiy elektr tokini o'tkazish yordamida qaytarish jarayoni orqali kuknlarni katod yuzasiga o'tkazishdan iborati. Elektroliz deb, elektrolitning yuqori temperaturalardagi sof tuzning erigan eritmasi yoki tuzning suvdagi eritmasidan elektr toki o'tganda boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga aytiladi.

Ma'lumki, elektrolitlar yuqori temperaturada erigan eritma yoki tuzlarning erima xolatida doimiy tok o'tkazadilar. Shu sababli elektroliz erigan eritmada va suvli eritmada borishi mumkin.

Yuqori temperaturalarda erigan tuzlarda - boradigan elektroliz natijasida anodda shu modda tarkibiga kirgan anion oksidlanadi, katodda esa shu modda tarkibidagi kation qaytariladi. Masalan: NaCl tuzini yuqori temperaturalarida eritish natijasida tuz disotsiyalanadi:

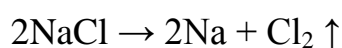


elektrolizida Na^+ ioni katodda qaytariladi:

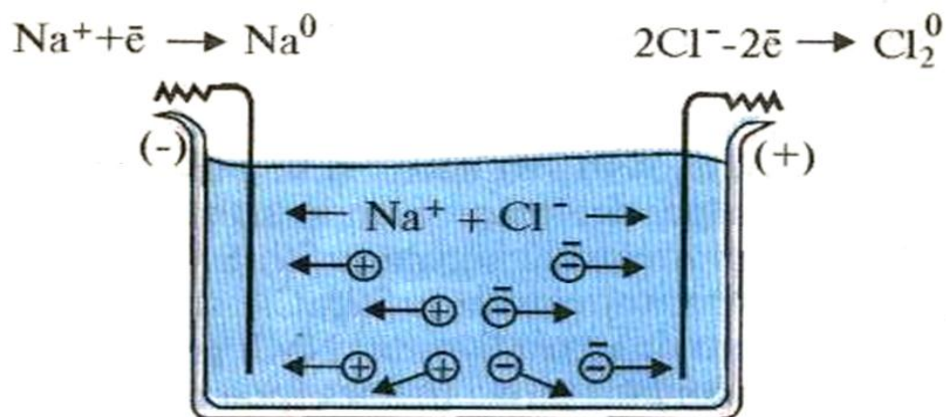


anioni anodda oksidlanadi: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2^0$.

Umumiy xolda:



Qayta tiklangan xlor gaz xolatda xavoga uchib chiqsa, xosil bo'lgan natriy erigan xolda eritmaning yuzasiga qalqib chiqadi. Ikala xolda xam sof natriy va xlor gazlari xosil bo'ladi, 1-rasm .[5]

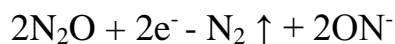


1-rasm. Elektroliz jarayoni.

Suvli eritmaning elektrolizi - eritma elektrolizi oksidlanish qaytarilish jarayonlarida elektrolit molekullari bilan birgalikda suv (erituvchi) molekullari ishtirok etgani uchun ancha murakkabdir. Eritmada boradigan elektroliz sxemasini tuzayotganda quyidagi qoidalarni bilish zarur:

Katod jarayonlari uchun:

1. Agar eritmada oksidlanish potentsiali vodorodning oksidlanish potentsialidan kichiq bo'lgan kationlar (aktivlik katorida Li^+ dan Al^{+3} gacha) bo'lsa, katodda avval, ular urniga suv molekullari qaytarilib:



metall ionlari eritmada o'zgarmasdan qoladi.

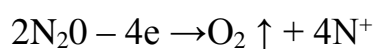
2. Agar eritmada standart oksidlanish potentsiali vodorodnikidan kichiq, lekin Al nikidan katta bo'lgan kationlar (Al^{+3} dan R^{+2} gacha) bo'lsa, u xolda katodda bir vaktning uzida xam vodorod ionlari, xam metall kationlari qaytariladi.

3. Agar eritmada standart oksidlanish poteniiali vodorodnikidan yuqori bo'lgan kation bo'lsa, katodda avval shu kation qaytariladi (aktivlik qatorida bu kationlar N^+ — dan keyin turadi).

Anod jarayonlari uchun:

1. Agar eritmada kislorodsiz kislotalarning anionlari; Cl^- , Br^- , I^- , F^- - lar bilan birga N_2O — molekulari mavjud bo'lsa, anodda avval kislorodsiz kislota anionlari oksidlanadi.

2. Agar eritmada kislorodli kislota anionlari: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , RO_3^{3-} , NO_3^- - bo'lsa, bu anionlarning oksidlanish potentsiallari suv molekulasining oksidlanish potentsialidan katta bo'lgani uchun anodda avval (dastlab) N_2O molekulari oksidlanadi:[2-5]



8.4 Elektroliz usulida nikel kukuni olish.

Nikel kukuni nikel sulfat ammiak eritmalarini elektroliz qilish yo'li bilan olinadi (boshlang'ich moddasi $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Elektrolit tarkibida 5-15 g / l nikel (Ni^{2+}), 75-80 g / l ammoniy sulfat, 2-3 g / l sulfat kislota, 40-50 g / l ammoniy xlorid va 200 g gacha. / l xlorid bo'ladi. Elektrolitda nikel sulfat konsentratsiyasining pasayishi nikel kukunining o'rtacha zarracha hajmining pasayishiga olib keladi, uning konsentratsiyasining oshishi kukunning o'rtacha zarracha hajmining oshishiga va bir vaqtning o'zida oqim samaradorligining oshishiga olib keladi.[3] Natriy xlorid eritmaning yuqori elektr o'tkazuvchanligini ta'minlaydi, bu elektrolizda yuqori tok zichligini ishlatishga imkon beradi, bu esa katodning birlik maydonidan metallni chiqarilishini ko'payishiga olib keladi. Elektrolitdagi ammoniy xlorid pH qiymatini kerakli darajada ushlab turuvchi bufer qo'shimchasining rolini o'ynaydi, lekin uning konsentratsiyasi 50 g / l dan oshishi bilan elektrolitda nikel sulfatning eruvchanligi pasayadi va oqim samaradorligi pasayadi. Ammoniy ionlari nikel ionlarini $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ kompleks ioniga bog'laydigan komplekslovchi moddalar bo'lib xizmat qiladi, bu esa katod yaqinida kuchli vodorod evolyutsiyasi va pH qiymatining sezilarli darajada oshishi sharoitida nikel sulfatning gidrolizlanish hodisasini yo'q qilishga imkon beradi.

Katod yuzasida elektr ikki qavatli qatlamning tashqi plastinkasining muhim qismini tashkil etuvchi natriy ionlari nikel kationlarining chiqishiga to'sqinlik qiladi, bu esa kukunli qatlam hosil bo'lishiga yordam beradi. Xlor ionlari eruvchan nikel anotlarini quyish jarayonida passivatsiyasini oldini oladi

Nikeldan (87,5-90% Ni, 9% gacha Co, 6,5% gacha Cu, 3% gacha Fe, 0,6-0,7% S) olinadi. Suv bilan sovutilgan ichi bo'sh mis yoki zanglamaydigan po'latdan yasalgan qutilar katod bo'lib xizmat qiladi. Katoddan tushgan kukunni ushlab turish uchun katodli diafragmalar filtrlanadi.[1-4]

Elektroliz 35-55 ° C elektrolitlar haroratida, 1000-3000 A / m² oqim zichligi va 10-15 V gacha bo'lgan vannadagi kuchlanish bilan amalga oshiriladi. Hozirgi samaradorlik 90-94% gacha, va quvvat sarfi ~ 3000 kVt / s bo'ladi. Eritmaydigan grafit anodlari bilan elektrolizni amalga oshirish mumkin. Oqim zichligining 3000 A / m² gacha ko'tarilishi katodga yaqin elektrolitlar qatlamining nikel ionlari bilan kamayishiga va cho'kmalarni ezadigan katoddagi kristallanish markazlari sonining ko'payishiga olib keladi. Elektrolitning ko'tarilgan harorati nikel ionlarini katodga tezroq yetkazib berishiga yordam beradi, bu oqim samaradorligini oshiradi va nikel sulfat ammoniy xlorid ishtirokida eruvchanligini oshiradi.[1-3-4]

GOST 9722-79 ga muvofiq PNE-1, PNE-2 va PNE-3 markalarining nikel kukunlari ishlab chiqariladi. PNE-1 va PNE-3 kukunlari tarkibida,%: Z * 99,5 Ni + Co va mos ravishda (0,20 va 0,50 Co dan ko'p bo'lmagan); 0,02 C; 0,10 O; 0,10 va 0,20 Fe; 0,06 va 0,08 Cu; 0,008 va 0,010 S; 0,03 Si. PNE-2 kukuni jami asosiy tarkibiy qismning ruxsat etilgan tarkibi bilan kobalt > 99,3%, shu jumladan S 0,50% Co bilan farq qiladi va boshqa aralashmalarning miqdori% ko'pi bilan 0,04 C, 0,25 Fe, 0,02 S va 0,04 Si ni tashkil qiladi.

Kukun partiyasining massasi 500 kg dan oshmasligi kerak. Nikel kukuni 50 litrgacha bo'lgan qalay va polietilen butilkalardan tayyorlangan metall qutilarga yoki barabanlarga, shuningdek boshqa turdagi polietilen idishlarga qadoqlanadi. Idish qopqoqlari yopiq, muhrlangan yoki o'ralgan bo'lishi kerak. Kukun quruq, yopiq xonalarda saqlanishi kerak. Kafolatlangan saqlash muddati 6 oy.

- **Tekshiruv savollari**

- 1. Elektroliz nima?
- 2. Faradeyning I qonunini tushuntiring?
- 3. Faradeyning II qonuni tushuntiring?
- 4. Yuqori temperaturalarda erigan tuzlarda boradigan elektroliz?

Foydalanilgan adabiyotlar

- 1. Kiparisov S. S., Libenson G. A. Poroshkovaya metallurgiya: Uchebnik dlya texnikumov—3-e izd., pererab.— M.: Metallurgiya, 1991-152c
- 2. E. O. Umarov Materialshunoslik. O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligi. – T.: Cho‘lpon nomidagi NMII, 2014 .-297b
- 3. Kiparisov S.S. , Libenson G.A. Poroshkovaya metallurgiya. M.: , 1991.-157-177cc
- 4. Kukun metallurgiyasi asoslari fanidan o‘quv-uslubiy majmua Andijon 2020
- 5. Yangi materiallar texnologiyasi” fanidan o‘quv-uslubiy majmua Andijon 2020 -33b