ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ХЛОРИДА И ХЛОРАТА НАТРИЯ НА ОСНОВЕ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ

[1]Ниёзов Собир Ахрор ўғли,
базовый докторант 02.00.13–Технология неорганических веществ и материалов на их основе. Бухарский инженерно-технологический институт,
[2]Умиров Фарход Эргашович,
доктор технических наук, профессор кафедры Химическая технология Навоийского государственного горно-технологического университета,
[3]Махмудов Рафиқ Амонович,
доктор технических наук, профессор кафедры Химическая инженерия, Бухарский инженерно-технологический институт,
[4]Номозова Гулмира Рахматулаевна
PhD, доцент кафедры Химическая технология Навоийского государственного горно-технологического университета

Аннотация. Построены проекции кривых моновариантных линий на боковые стороны хлорат натрия – вода и хлорид натрия – вода. Из приведенных данных видно, что в изученном температурном интервале в системе не происходит образования ни новых химических соединений

Annotation. Projections of curved monovariant lines onto the lateral sides of sodium chlorate - water and sodium chloride - water were constructed. From the data presented it is clear that in the studied temperature range no new chemical compounds are formed in the system

Ключевые слова: Хлорат натрия получают кристаллизацией раствора, При этом методе образуется каустическая сода, газообразный хлор (Cl_2) и газообразный водород (H_2).

На сегодняшний день хлорат натрия получают электрохимическим окислением водных растворов хлорида натрия[1]. Используются два варианта производства - электролиз проводится с электролитом, содержащим 280 г/дм^3 хлорида натрия, 48-80 г/дм^3 хлората натрия в присутствии 3-6 г/дм^3 бихромата натрия. Образующийся раствор, содержит в своем составе 350-375 г/дм^3 $NaClO_3$, 100-120 г/дм^3 NaCl и 3-4 г/дм^3 активного хлора. Хлорат натрия получают кристаллизацией раствора, выпаренного до концентрации $NaClO_3$ 900-950 г/дм^3, NaCl 80-90г/дм^3[2]. Наиболее удобный и эффективный из имеющихся, является второй метод получения хлората натрия из каустической соды из раствора хлорида натрия методом электролиза. При

этом методе образуется каустическая сода, газообразный хлор (Cl_2) и газообразный водород (H_2)[3]. (реакция 1):

$$2NaCl+2H_2O \rightarrow Cl_2+H_2+2NaOH \quad (1)$$

Когда хлорид натрия (NaCl) реагирует с водой во время электролиза, образуется газообразный водород (H_2) и газообразный хлор (Cl_2). Газ (H_2) безопаснее газа (Cl_2) и часто выделяется как побочный продукт в промышленных процессах[4]. Кроме того, в процессе электролиза, в качестве вторичных продуктов образуются солевые растворы, которые состоят из гипохлорида натрия (NaClO) и газообразного хлора (Cl_2), гидроксида натрия (NaOH), хлорида натрия (NaCl), газообразного водорода (H_2) и воды (H_2O), а также хлората натрия ($NaClO_3$). Эти продукты можно использовать отдельно или перерабатывать в промышленных процессах. В результате вышеуказанных процессов, по следующим реакциям образуются гипохлорит натрия (реакция 2) и хлорат натрия[5]. (реакция 3):

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O \quad (2)$$

$$3NaOH+3Cl_2 \rightarrow NaClO_3+3NaCl+3H_2O \quad (3)$$

Как видно из реакций (2) и (3), в процессе электролиза наряду с гидроксидом натрия образуются гипохлорид и хлорат натрия, а также хлорид натрия, что приводит к быстрому срыву электролиза. Основной проблемой при производстве каустической соды является разделение этих второстепенных продуктов и использование их в качестве готового продукта[6-8].

В данной статье представлены научные исследования по выделению хлората натрия – вторичного продукта, образующегося в процессе электролиза, которые были проведены путем изучения диаграммы растворимости трехкомпонентной системы $NaClO_3$–NaCl-H_2O. Для характеристики поведения исходных веществ в системе в условиях их совместном присутствии в широком температурном и концентрационном интервале эта система изучена визуально - политермическим методом от температуры полного замерзания – 26,2 до 60°C.

Первоначально были изучены двухкомпонентные системы хлорат натрия-вода и хлорид натрия-вода, составляющие трехкомпонентную систему $NaClO_3$-NaCl-H_2O, и полученные результаты согласуются с авторами схожих исследований[9,10].

Политерма растворимости системы $NaClO_3$ - NaCl- H_2O исследована с помощью шестью графиков: из них I разрез проведен со стороны хлорид натрия – вода к вершине хлората натрия, а II-VI со стороны хлорат натрия - вода к вершине хлорида натрия.

По данным политерм бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости тройной системы хлората натрия – хлорид натрия - вода от -26,2 до 60°С, на которой разграничены поля кристаллизации льда, моно- и безводного хлорида натрия и хлората натрия (рис.1.).

На диаграмме состояния через каждые 10°С температуры нанесены изотермы растворимости. Построены проекции кривых моновариантных линий на боковые стороны хлорат натрия – вода и хлорид натрия - вода.

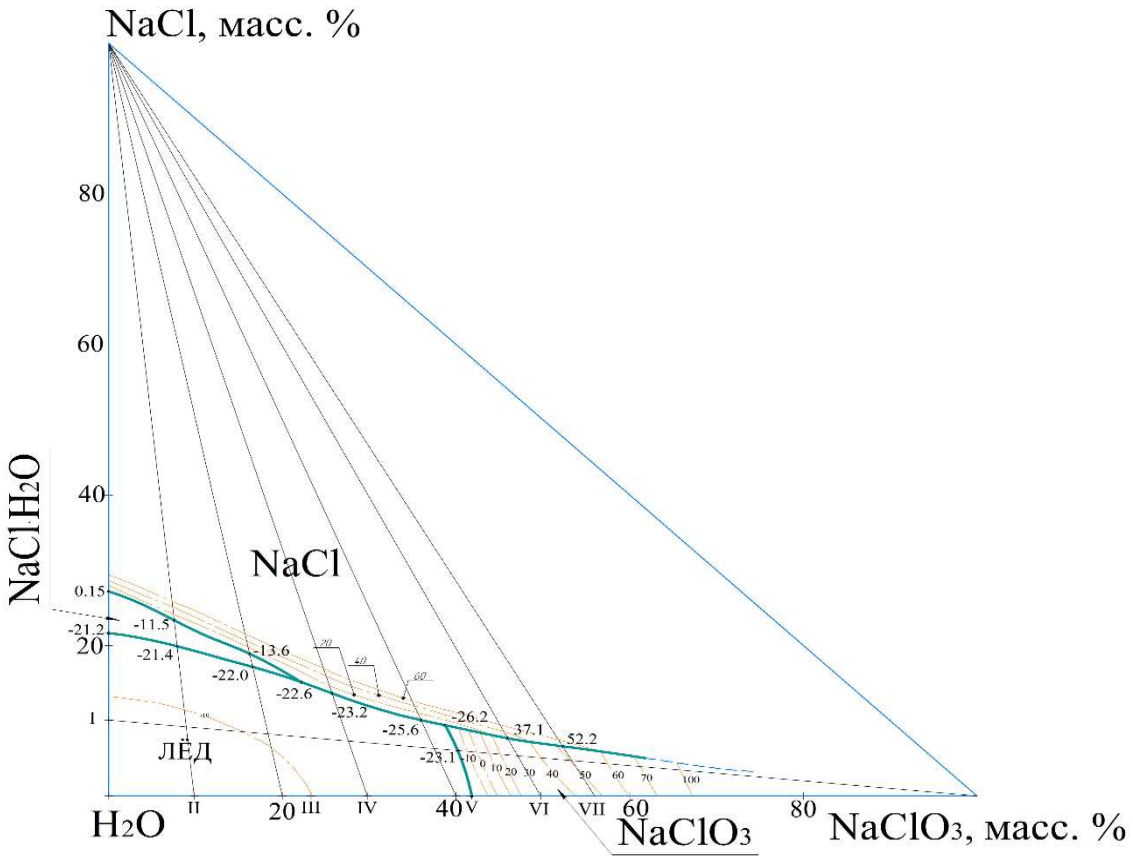


Рисунок 1. Диаграмма политермической растворимости системы хлорат натрия – хлорид натрия – вода

Из приведенных данных видно, что в изученном температурном интервале в системе не происходит образования ни новых химических соединений, ни твердых растворов на основе исходных компонентов. Система простого эвтонического типа.

В интервале температур –21,2 – 22,6°С в системе из равновесного раствора совместно кристаллизуется лёд с моноводным хлоридом натрия, а при температурах –23,8:-18,5°С – хлорат натрия со льдом, интервал температур –22,6: -26,2°С отвечает совместной кристаллизации льда с хлоридом натрия из равновесного раствора.

Таблица 1.

Двойные и тройные точки системы хлорид натрия-хлорат натрия-вода

Состав жидкой фазы				Температура кристаллизации, °C	Твёрдая фаза
№	NaCl	$NaClO_3$	H_2O		
1.	23,3	-	76,7	-21,2	Лед+ $NaCl \cdot H_2O$
2.	19,8	8,1	72,1	-21,4	Лед+ $NaCl \cdot H_2O$
3.	17,1	16,6	66,3	-22,0	Лед+ $NaCl \cdot H_2O$
4.	14,8	22,6	62,6	-22,6	Лед+ $NaCl \cdot H_2O$+ NaCl
5.	13,4	25,6	61,0	-23,2	Лед +NaCl
6.	9,8	36,2	54,0	-25,6	Лед +NaCl
7.	6,1	40,0	53,9	-23,8	Лед+ $NaClO_3$
8.	-	41,9	58,1	-18,5	Лед+ $NaClO_3$
9.	9,0	38,8	53,2	-26,2	Лед+ $NaClO_3$+ NaCl
10.	7,6	46,5	45,9	37,1	NaCl+ $NaClO_3$
11.	6,8	53,2	40,0	52,2	NaCl+ $NaClO_3$
12.	26,3	-	73,7	0,15	$NaCl \cdot H_2O$+ NaCl
13.	23,4	7,2	69,4	-4,5	$NaCl \cdot H_2O$+ NaCl
14.	18,6	16,4	65,0	-13,6	$NaCl \cdot H_2O$+ NaCl

Отличительной чертой диаграммы растворимости считается то, что компоненты системы хлорат натрия – хлорид натрия - вода оказывают взаимное высаливающее действие между собой. При исследовании диаграммы растворимости определено, что хлорид натрия в присутствии хлората натрия при температурах 20, 40 и 60°C значительно понижают свою растворимость и это соответственно составляет 8,10, 7,20 и 5,90%. Тогда как его первоначальная растворимость в воде в указанных температурах составила 26,5, 26,7 и 27,10%. Следует отметить, что благодаря хорошей растворимости в данной системе хлорат натрия оказывает большее высаливающее действие на хлорид натрия.

Таким образом, результаты, направленные на исследование гетерогенного равновесия в системе хлорида натрия - хлората натрия - воды способствовали установлению концентрационных и температурных пределов выделения соединения $NaClO_3$, кристаллического вида, идентифицированных химическим и рентгенографическими методами анализа, а также ИК-спектроскопическими и масс-спектроскопическими методами, ИК-спектры которых показаны на рис. 2-3.

Выполненный анализ твердой части фазы, образованной из предполагаемой области кристаллизации соединения $NaClO_3$ привел к

следующим выводам, найдены в масс. % следующие ионы: Na^+ - 22; ClO_3^- - 76,6; Cl^- - 1,4. Для $NaClO_3$, вычислено, масс%: Na^+-21,60; ClO_3^--78,4%.

ИК-спектроскопия является одним из методов, применяемых для качественного определения структуры и идентификации новых соединений. В связи с этим для выяснения типов химической связи, места и способа координации исходных молекул NaClO и NaCl, а также выделенным в твёрдом виде соединением сняты ИК-спектры $NaClO_3$ и его составляющих компонентов (рис.3.4). В ИК спектрах соединения NaClO отмечена полоса поглощения в области длин волн 3200-3650 $см^{-1}$, которая относится к деформационным колебаниям кристаллизационной воды и гипохлорита натрия (3626 $см^{-1}$). Деформационные колебания воды отмечены в области 1633 $см^{-1}$. Характерные полосы для NaClO наблюдаются в области 3630 $см^{-1}$, симметричные валентные колебания $[ClO]^-$ ионов и её антисимметричные валентные колебания наблюдаются при 671-700 $см^{-1}$.

В спектрах $[ClO_3]^-$ ионов наблюдается полоса поглощения в области 991,4; 964,4; 937; 790,8; 624,9 и 482,2 $см^{-1}$. Полосы 991,4; 964,4 и 937 $см^{-1}$ относятся к симметричным валентным колебаниям $[ClO_3]^-$ (рис.2.). Её деформационное колебание – 482,2 $см^{-1}$, при 624,9 $см^{-1}$ является антисимметричным деформационным колебанием, которая согласуется с литературными данными.

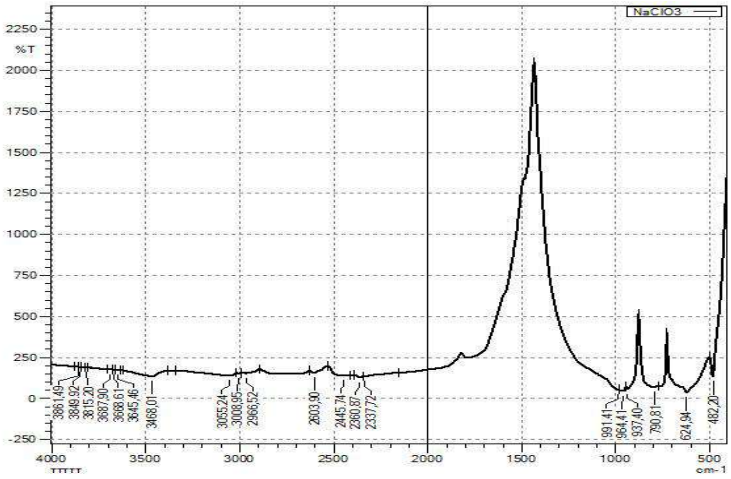


Рис.2. ИК-спектры хлората натрия.

Для подтверждения полученного хлората натрия дополнительно выполнены масс-спектроскопический и рентгенофазовый анализы. Из кристаллического хлората натрия были подготовлены таблетки для рентгенофазного анализа. Рентгенограмма материала приведена на рис. 3. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОНУМ-1. Идентификация фазового состава осуществлялась в соответствии с картотекой ASTM.

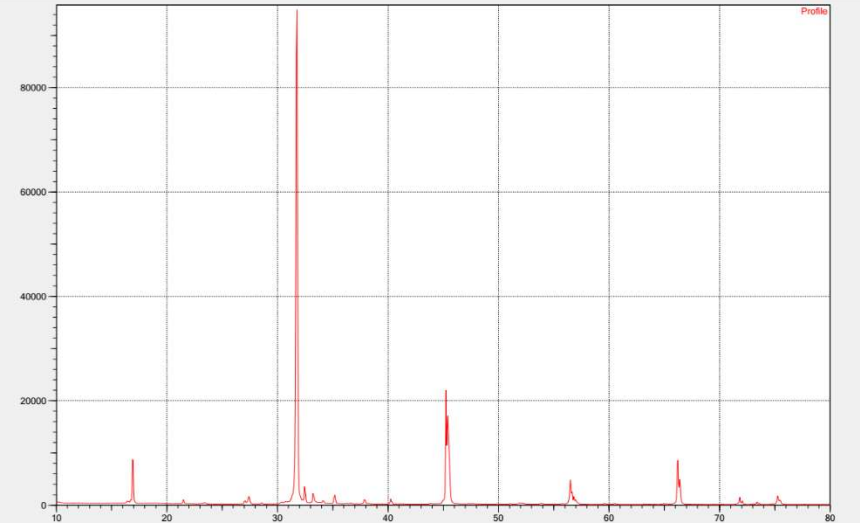


Рис. 3. Рентгенограмма $NaClO_3$

Рентгенографические исследования (рис. 3.) хлората натрия показали, что сравнивая данные рентгенограммы, нетрудно заметить, что все рефлексы на дифрактограмме соответствуют соединения $NaClO_3$. Это свидетельствует об индивидуальности хлората натрия и его кристаллической решетки.

Заключение: Таким образом, доказано, что на основе исследования данной трехкомпонентной системы $NaClO_3$ - $NaCl$-H_2O определены пути образования и выделения хлората натрия, образующегося при электролизе в солевых растворах, а так же подтверждённого химическими и физико-химическими методами анализа хлората натрия при температурах -23,8:-18,5^{0}C и.

Литературы

1. Химическая технология неорганических веществ / Т.Г. Ахметов, В.М. Бусыгин, Л.Г. Гайсин [и др.]. – М.: Химия, 2019. – 488 с.

2. Бахвалов А. В. Сравнение методов определения содержания хлоридов в оборотной охлаждающей воде на производстве // Проблемы Науки. 2016. №36 (78). С. 6.

3. Якименко Л. М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов // М. 1974. С.600

4. Умиров Ф.Э., Музафаров А.М., Умиров У.Ф., Пирназаров Ф.Г. Изучение химического состава и свойств минерала сопонита. Горный вестник Узбекистана № 3 (82) 2020 С.75-78 Временный технологический регламент. // Производство каустической соды мощностью 75 000 т/год (включая каустическую соду 32 % и 50 %, чешуированную твердую и производство хлористого водорода). Навои. 2020. С. 78.

5. Умиров Ф.Э., Номозова Г.Р., Шодикулов Ж.М. Solubility Diagram of the Sodium Hypochlorite–Sodium Chloride–Water System. ISSN 0036-0236,

Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2022, Vol. 67, No. 4, pp. 514–518. © Pleiades Publishing, Ltd., 2022.

6. Умиров Ф.Э., Шодикулов Ж.М., Умиров У.Ф. Исследование процессов получения хлорат-магниевего дефолианта на основе серпентенита Арветенского месторождения. «Путь науки» (№ 10 (80), 2020 С.-19-22

7. Умиров Ф.Э., Шодикулов Ж.М. Научно-технологические принципы комплексного использования серпентинита Карманинского месторождения. Научно-технический журнал Обогащение руд №1(397). 2022у 41-46 DOI: 10.17580/or.2022.01.07

8. Номозова Г.Р. Разработка технологии получения хлоратных комплексно действующих дефолиантов, содержащих поверхностно-активные вещества. Автореф. дисс. фил.(Phd). тех. наук, Навои, 2022. 46 с.

9. Umirov F.E, Namazova G.R., Majidov H. Investigation of the production of surfactants containing sodium chlorate based on sodium hypochloriteJournal of Critical Reviews JCR. 2020; 7(10): 2577-2581.

10. Умиров Ф.Э., Худойбердиев Ф.И.,Номозова Г.Р.,Йулдошева М.,Сайфуллаева Н. Чикиндилардан натрий хлорат олиш йўллари. // “Зарафшон вохасини комплекс инновацион ривожлантириш ютуқлари, муаммолари ва истиқболлари” мавзусидаги халкаро илмий –амалий анжуман 2019 йил 27-28ноябр Навоий Узбекистон.428-430б.