

Б.С. Абжалов, Р.Т. Абдивалиев

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

Висмуттың еруін тұз қышқылының сулы ерітінділерінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттеу

Мақалада тұз қышқылының сулы ерітіндісінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі висмуттың электрохимиялық еруі зерттелген. Эксперименттік зерттеулер кезінде электродтар ретінде висмут және титан электродтары пайдаланылды. Висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына титан және висмут электродтарындағы ток тығыздықтары, температура және электролит концентрациясының әсері қарастырылған. Висмут электродындағы ток тығыздығының артуымен металдың еруінің тиімді ток шығымы 32,1 %-дан 13,4 %-ға дейін кемитіндігі көрсетілді. Температура және электролит концентрациясының жоғарылауымен тиімді ток шығымының артатындығы анықталды. Бұл кездегі тиімді ток тығыздығының шамасы тиісінше 46,5 және 54,2 % құрады. Висмут электродының Bi(III) иондарын түзе еритіндігі көрсетілген. Жүргізілген эксперимент нәтижелері бойынша математикалық өңдеулер жасалынып, электролиз параметрлері мен тиімді ток бойынша шығым арасындағы тәуелділікті сипаттайтын регрессия теңдеуі есептеліп алынды.

Кілт сөздер: висмут, титан, электродтық үдерістер, тиімді ток тығыздығы, айнымалы ток, поляризация, электролиз, катодтық жартылай кезең, электрод әлеуеті.

Амплитудасы үлкен айнымалы токпен поляризациялау кезінде электродтардағы вольтамперлік көрсеткіштерінің тұзу сызықты болмауы және қос электрлік қабаттың дифференциалдық сыйымдылығының электрод потенциалына тәуелді болуы зерттеу кезінде айтарлықтай қиындық туғызады. Әр түрлі факторлар поляризациялау тогы формасының немесе электрод потенциалының өзгеруіне ғана емес, сонымен қатар айнымалы токтың түзетілу эффектісінің пайда болуына себеп болады. Соңғы құбылыс кейбір жағдайларда электрохимиялық жүйедегі электродтардың біреуінің көбірек еруіне мүмкіншілік туғыза алады.

Электролиз үдерістері тиімді жүру үшін стационарлы тұрақты токтарды қолдану әрдайым қолайлы бола бермейді. Осыған орай соңғы электрохимиялық үдерістер саласындағы ғылыми-зерттеу жұмыстарында металдар және олардың құймаларының электрохимиялық қасиетін стационарлы емес токтар қатысында зерттеу үлкен қызығушылық тудырып отыр [1–3].

Стационарлы емес электролиздің ерекшелігі электрохимиялық тізбекте, ерітінділерде, электродта және электрод-электролит қабаттарындағы фазааралық шекарада бағытталған электрохимиялық реакциялардың жүзеге асуына қолайлы жағдай жасайды.

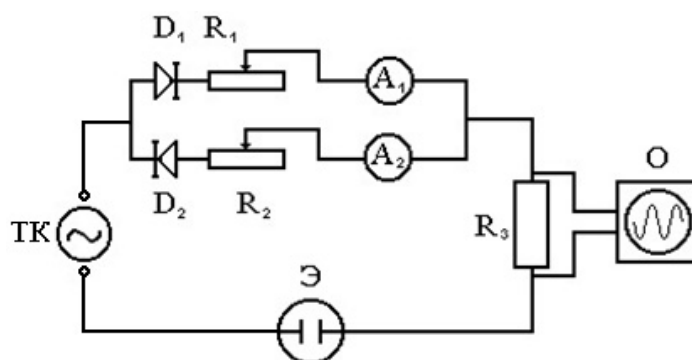
Түсті металдарды электрохимиялық өңдеу үшін стационарлы емес токтың әр түрлі формаларын пайдалану бойынша көптеген жұмыстар белгілі [3–7]. Мұндай қызығушылық айнымалы токтың электродаралық кеңістіктің күйіне әсер ете отырып (рН-тың теңелуі, диффузиондық шектелудің жойылуы, разрядтаушы бөлшектер құрамының өзгеруі т.б.), потенциал мәнінің стационарлы еместігін және электрохимиялық тотығу мен тотықсыздану жағдайының өзгеруіне әкеліп, мақсатты түрде қажетті өнім алуда қолданылуы мүмкін. Бұл жұмыстарды талдау нәтижесінен ағымдағы жартылай периодтағы жүріп жатқан электродтық үдерістерге алдыңғы кері жартылай периодтың айтарлықтай әсер ететіндігін байқауға болады. Мысалы, импульсті токпен поляризациялау кезіндегі металдардың электрлік еруін зерттеу кезінде катодтық жартылай периодты қосу анодтық еру механизмін күрт өзгертіп жібереді. Бұл кезде тек еру жылдамдығы өзгеріп қоймай (тұрақты және айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі ерудің ток бойынша шығымының айырмасы 100 %-ға жетеді), сонымен қатар электродтық үдерістер кинетикасының сапалық өзгерістері жиі байқалады. Эксперименттік зерттеулер нәтижелерін математикалық есептеулер нәтижесінде кіші квадраттар әдісімен висмут электродының еруінің тиімді ток бойынша шығымының титан және висмут электродтарындағы тиімді ток тығыздықтары, электролит концентрациясы мен температурасының тәуелділігін өрнектейтін регрессия теңдеуі есептеліп шығарылды (6–9-теңдеулер).

Тәжірибелік бөлім

Стационарлық емес электродтық үдерістердің ерекшелігін зерттеу барысында айнымалы токтың әр түрлі формаларын қолдану — ерітінділерде түрлі электрохимиялық реакциялардың жүзеге асуына, катодтық және анодтық поляризация кезінде жүріп жатқан реакциялардың ерекшелігін терең зерттеуге, сондай-ақ тиімді жаңа технологиялық әдістерді іске асыруға жағдай жасайды.

Профессор А.Б. Баешов, Ю.Н. Михайловский және Л.П. Шульгиннің жүргізген зерттеулерінде айнымалы токпен электрод поляризациясы кезінде, сулы ерітінділерде тотығу-тотықсыздану үдерістері тұрақты токпен салыстырғанда өзгеше механизммен жүретіні анықталған [2–5, 8].

Осыған орай, қарастырып отырған зерттеу жұмыстарымызда тұз қышқылы ерітіндісінде висмут электродының электрохимиялық еру ерекшеліктері өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттелді. Өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау арқылы висмут электродын ерітуге арналған лабораториялық қондырғының сызбанұсқасы 1-суретте келтірілген.



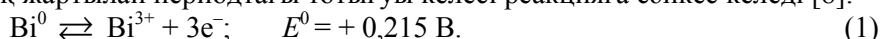
D_1, D_2 — диодтар; R_1, R_2 — резисторлар (реттелетін кедергілер); R_3 — резистор (тұрақты кедергі);
 A_1, A_2 — амперметрлер; Э — электролизер; О — осциллограф; ТК — айнымалы ток көзі

1-сурет. Симметриялы және симметриялы емес айнымалы токпен эксперимент жүргізуге арналған қондырғының сызбанұсқасы

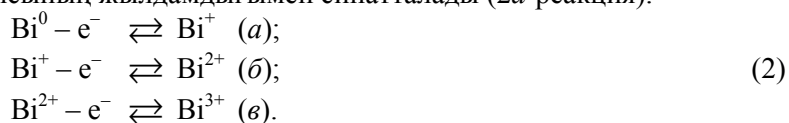
Өндірістік айнымалы токпен эксперимент жұмыстары диодтар мен кедергілерден тұратын, арнайы сызбанұсқа бойынша жасалынған қондырғыда жүргізілді (1-сур.). Электродтар ретінде — висмут пластинкасы, ал көмекші электрод ретінде титан электроды қолданылды. Тізбектен өтіп жатқан токтың формасы осциллографтың көмегімен бақыланды. Өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына титан және висмут электродтарындағы тиімді ток тығыздықтары, электролит температурасы мен концентрациясының әсерлері қарастырылды.

Нәтижелерді талдау

Егер суреттерге назар аударатын болсақ, висмут электроды үш валентті иондар түзе тотығады деп есептесек, металдың анодтық жартылай периодтағы тотығуы келесі реакцияға сәйкес келеді [8]:



Висмут электродының тотығуы Б. Лавричек және И. Межявиктің ұсынған механизмі бойынша, висмут амальгамасының тотығуы кезіндегі шектелу стадиясы ток тығыздығына байланысты [9]. Төменгі ток тығыздықтарында шектелу стадиясы — екінші электронды беру (2б-реакция). Ал жоғары ток тығыздықтарында висмуттың еру механизмі өзгереді, бұл жағдайда металдың шектелген стадиясы бірінші электрон беру реакциясының жылдамдығымен сипатталады (2а-реакция):



Төменгі ток тығыздықтарында екінші электрон беру стадиясы шектелген жағдайда, ток тығыздығы өскен сайын электрод бетінде Bi^+ иондары жинақталып, диспропорциялану реакциясы жүре алады (3, 4-реакциялар):



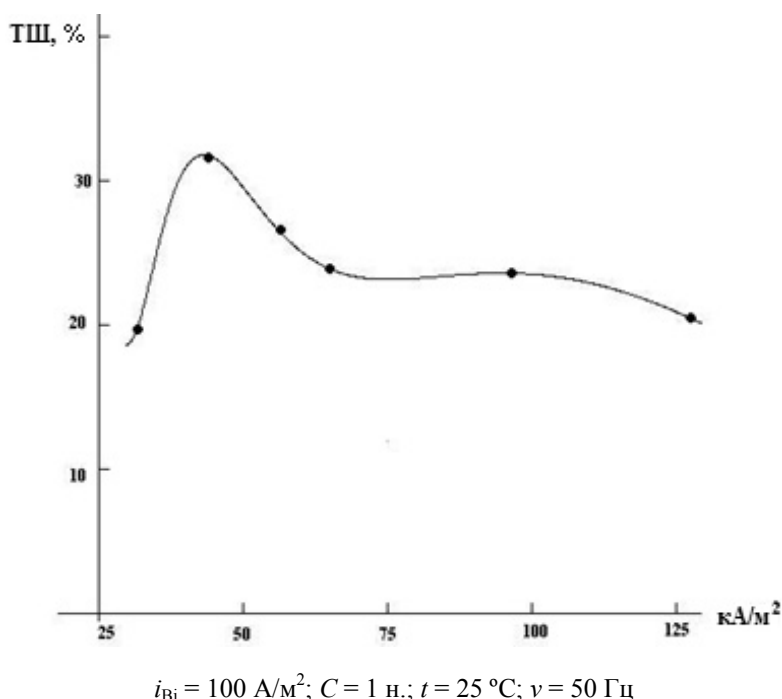
немесе



Бұл мезетте титан электродының бетінен катодтық жартылай периодта сутек газының бөліну тогы байқалады (5-реакция):



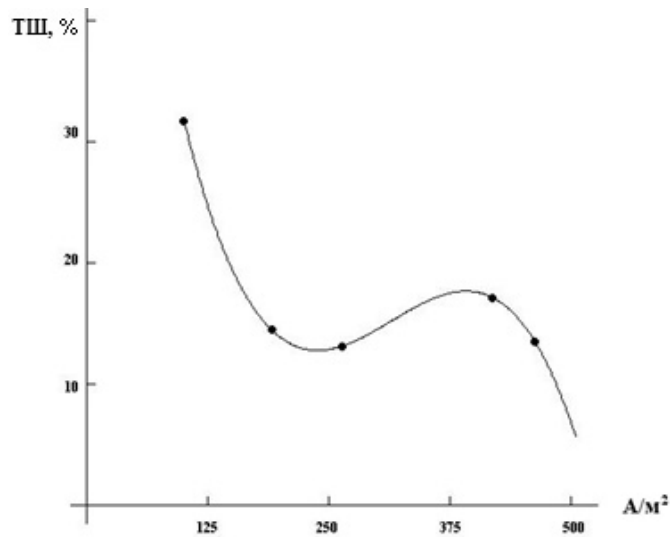
Төменде 2-суретте титан электродындағы тиімді ток тығыздығының висмуттың еруінің ток бойынша шығымына әсері көрсетілген. Титан электродындағы ток тығыздығын 125 кА/м^2 -ге дейін жоғарылатқанда висмуттың еруінің тиімді ток бойынша шығымы бастапқыда артып, кейін баяу төмендейтіні байқалады. Висмуттың еруінің ток бойынша шығымы бастапқыда титан электродының бетінде жартылай өткізгіштік қасиетке ие тығыз оксидтік қабаттың түзілу жылдамдығының артуына байланысты жоғарылайды да жоғары тиімді ток тығыздықтарында электрод бетінде борпылдақ оксидтік қабаттар түзіліп, нәтижесінде металдың ток түзеткіштік қасиетінің нашарлауы себепті тиімді ток бойынша шығымы төмендейді.



2-сурет. Титан электродындағы тиімді ток тығыздығының висмуттың еруінің ток бойынша шығымына әсері

$$TШ = 100 \left\{ \begin{array}{l} -1,30495 + 4,47048 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right) - 4,32696 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right)^2 + 0,993949 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right)^3 + \\ + 0,906857 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right)^4 - 0,64401 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right)^5 + 0,151914 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right)^6 - 0,0125678 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right)^7 \end{array} \right. \quad (6)$$

Титан электродындағы тиімді ток тығыздығы 44 кА/м^2 шамасында тұрақты ұсталғанда, $1,0 \text{ н. НСI}$ ерітіндісінде айналымы токпен поляризациялау кезіндегі висмуттың еруіне металдағы ток тығыздығының әсері қарастырылды (3-сур.). Тиімді ток тығыздығын 500 А/м^2 -ге дейін арттыру висмуттың ток бойынша шығымының біртіндеп төмендеуіне әкеледі. Бұл жағдай жоғары ток тығыздықтарында анод жартылай периодында висмут электродының бетіндегі оксидтік қабаттың қалыңдауы нәтижесінде электродтың пассивтелуімен және қосалқы үдерістердің жүру мүмкіндігімен түсіндіріледі. Тұз қышқылы ерітіндісіндегі келесі зерттеулер кезінде висмут электродындағы ток тығыздығы 100 А/м^2 шамасында тұрақты ұсталды.

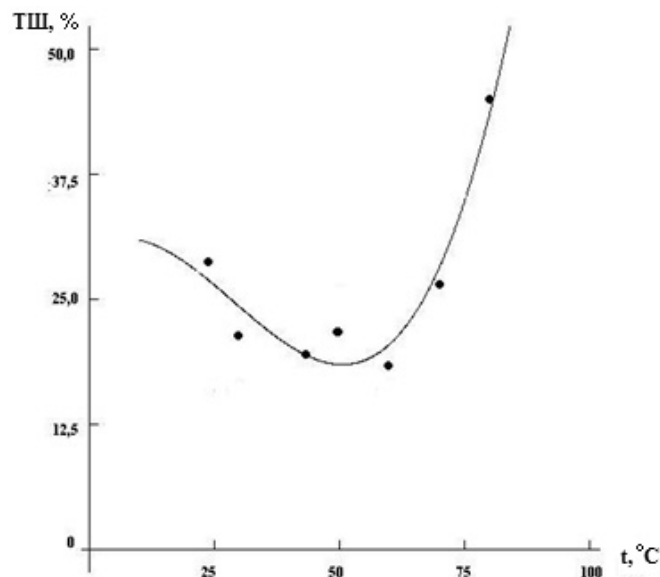


$$i_{Ti} = 44 \text{ кА/м}^2; t = 25 \text{ }^\circ\text{C}; \nu = 50 \text{ Гц}; C = 1 \text{ н.}$$

3-сурет. Висмут электродындағы тиімді ток тығыздығының металдың еруінің ток бойынша шығымына әсері

$$TШ = 100 \left\{ 0,845735 - 7,5776 \left(\frac{j_{Bi}}{1000} \right) + 25,6194 \left(\frac{j_{Bi}}{1000} \right)^2 - 27,1578 \left(\frac{j_{Bi}}{1000} \right)^3 \right\}. \quad (7)$$

Висмут электродындағы ток тығыздығы 100 А/м² және 1,0М тұз қышқылының концентрациясы кезінде электролит температурасының металдың еру қарқынына әсері зерттелінді (4-сур.). Мұнда температураның жоғарылауымен бастапқыда тиімді ток бойынша шығымның аздап төмендеп, температураның 50 °С-тан жоғары мәндерінде қайтадан жоғарылайтындығын көрсетеді. Тиімді ток бойынша шығым 80 °С-қа дейін температураны ұлғайтқанда висмуттың еруінің ток бойынша шығымы ондағы реакциялар жылдамдығының артуына байланысты көтеріледі.

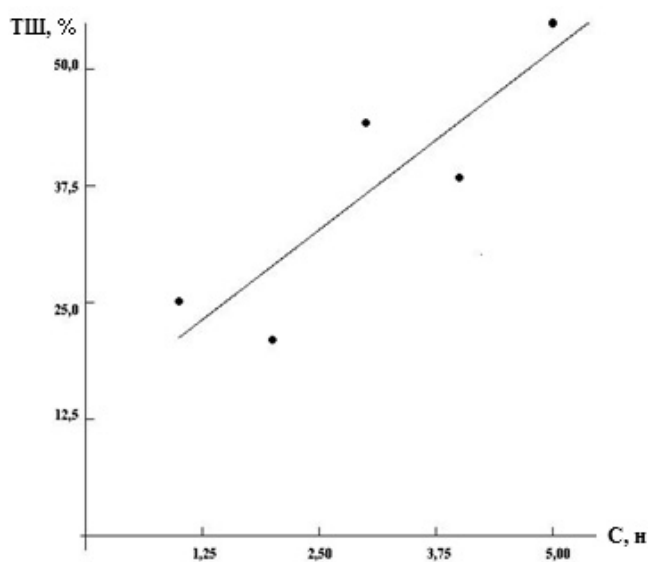


$$i_{Bi} = 100 \text{ А/м}^2; C = 1 \text{ н.}, i_{Ti} = 44 \text{ кА/м}^2; \nu = 50 \text{ Гц}$$

4-сурет. Электролит температурасының металдың еруінің тиімді ток бойынша шығымына әсері

$$TШ = 100 \left\{ 0,299484 + 0,323484 \left(\frac{t}{100} \right) - 2,63156 \left(\frac{t}{100} \right)^2 + 3,04717 \left(\frac{t}{100} \right)^3 \right\}. \quad (8)$$

Висмуттың электрохимиялық тотығуының тұз қышқылы ерітіндісінің концентрациясына тәуелділігі 1,0–5,0М аралығында зерттелді (5-сур.). Тұз қышқылының концентрациясын 5,0 н.-ға дейін жоғарлатқанда, висмуттың еруінің ток бойынша шығымы қарқынды артатындығы анықталды. Металдың қатты қосылыстар түзе отырып, анодты еру кинетикасы ерітіндінің аниондық құрамына тәуелді [10]. Сондықтан поляризация кезіндегі металдың еру жылдамдығы аниондар концентрациясына байланысты.



$$i_{\text{Bi}} = 100 \text{ A/m}^2; i_{\text{Ti}} = 44 \text{ кA/m}^2; t = 25 \text{ }^\circ\text{C}; \nu = 50 \text{ Гц}$$

5-сурет. Электролит концентрациясының тиімді ток бойынша шығымына әсері

$$TШ = 135 - 7,7c . \quad (9)$$

Сонымен, эксперименттік зерттеулер нәтижесінде, тұз қышқылды ортада висмут электродының еру үдерісіне титан және висмут электродтарындағы тиімді ток тығыздықтары, электролит концентрациясы мен температураның ықпалы қарастырылды. Эксперименттік зерттеулер жүргізілген негізгі электролиз параметрлерінің висмуттың еруінің тиімді ток бойынша шығымына тәуелділігі бойынша математикалық өңдеулер жүргізіліп, тәуелділік функциясын сипаттайтын регрессия тендеуі есептеліп шығарылды.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Михайловский Ю.Н. Электрохимический механизм коррозии металлов под действием переменного тока / Ю.Н. Михайловский // Журнал физ. химии. — 1963. — Т. 37, № 1. — С. 132–137.
- 2 Баешов А.Б. Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током / А.Б. Баешов, Г.К. Букетов, К.Т. Рустембеков // Термодинамика и кинетика технологических процессов. — Караганда: Изд-во КарГУ, 1992. — С. 66–72.
- 3 Баешов А.Б. Исследование растворения хрома в водных растворах при поляризации несимметричным переменным током / А.Б. Баешов, М.М. Джунусбеков и др. // Промышленность Казахстана. — 2001. — № 1(4). — С. 113–116.
- 4 Баешов А.Б. Азот қышқылы ерітіндісінде висмут электродын өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті / А.Б. Баешов, Б.С. Абжалов, А.К. Мамырбекова, А.Қ. Баешова // ҚР ҰҒА хабаршысы. — 2005. — № 4. — 57–60-б.
- 5 Абжалов Б.С. Поведение висмута в серноокислом растворе при поляризации промышленным переменным током / Б.С. Абжалов, А.Б. Баешов, А.К. Мамырбекова // Вестн. КазНУ. Сер. Химия. — 2004. — № 1(33). — С. 91–94.
- 6 Костин Н.А. Импульсный электролиз / Н.А. Костин, В.С. Кублановский, В.А. Заблудовский. — Киев: Наук. думка, 1989. — 169 с.
- 7 Костин Н.А. Оптимизация параметров анодного тока при нестационарном электролизе / Н.А. Костин, В.С. Кублановский // Докл. АН УССР. — 1982. — № 11. — С. 48–52.
- 8 Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе / Л.П. Шульгин. — Л.: Наука, 1974. — 70 с.
- 9 Lovrecek V. Bismuth recovery of Oroya. The annual Meeting of the ALME / V. Lovrecek, I. Mekjavic // Electrochem. acta. — 1989. — No. 14. — P. 301.

10 Диденко А.Н. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока / А.Н. Диденко, В.А. Лебедев, С.В. Образцов и др. // Интенсификация электрохимических процессов в гидрометаллургии: сб. науч. тр. / Отв. ред. А.П. Томилов. — М.: Наука, 1988. — С. 189–195.

Б.С. Абжалов, Р.Т. Абдивалиев

Исследование растворения висмута в водных растворах соляной кислоты при поляризации промышленным переменным током

Авторами при проведении экспериментальных исследований в качестве электродов использовались висмутовые и титановые электроды. Рассмотрено влияние плотности тока на титановом и висмутовом электродах, концентрации электролита и температуры на эффективный выход по току растворения висмутового электрода. Показано, что с повышением плотности тока на висмутовом электроде эффективный выход по току растворения металла снижается с 32,1 % до 13,4 %. Установлено, что с повышением температуры и концентрации электролита эффективный выход по току уменьшается. При этом величина эффективного выхода по току составляла соответственно 46,5 и 54,2 %. Показано, что висмутовый электрод растворяется с образованием ионов висмута (III). По результатам проведенных экспериментов с помощью математической обработки выведены уравнения регрессии, описывающие зависимости эффективного выхода по току от параметров электролиза.

Ключевые слова: висмут, титан, электродные процессы, эффективная плотность тока, переменный ток, поляризация, электролиз, катодный полупериод, электродный потенциал.

B.S. Abzhalov, R.T. Abdivaliev

Research of dissolution of bismuth in water solutions of hydrochloric acid at polarization by an industrial alternating current

This study investigates electrochemical dissolution of bismuth in aqueous solution under polarization by mains frequency alternating current. In the course of experiment bismuth and titan had been used as electrodes. Dependences of current efficiency on bismuth and titan electrodes current densities, electrolyte concentration and temperature are explored. It is shown that with increase in current density on a bismuthic electrode current efficiency of metal dissolution decreases from 32,1 % to 13,4 %. It is established that with increase in temperature and electrolyte concentration current efficiency decreases. At the same time current efficiency equal 46,5 and 54,2 %, respectively. It is shown that the Bi electrode dissolves with formation of Bi^{3+} -ions. The results are analyzed, and regression functions, describing parameters dependence of current efficiency, are obtained by the least square method.

Keywords: bismuth, titanium, electrode processes, effective density of current, alternating current, polarization, electrolysis, cathodic half-cycle, electrode potential.

References

- 1 Mikhailovsky, Yu.N. (1963). Elektrokhimicheskii mekhanizm korrozii metallov pod deistviem peremennogo toka [Electrochemical mechanism of metal corrosion under the influence of an alternating current]. *Zhurnal fizicheskoi khimii — Journal of Physical Chemistry*, 37(1), 132–137 [in Russian].
- 2 Baeshov, A.B., Buketov, G.K., & Rustembekov, K.T. (1992). Elektrokhimicheskoe povedenie titana pri poliarizatsii peremennym tokom [Electrochemical behaviour of titanium at polarizations by alternating current]. *Termodinamika i kinetika tekhnologicheskikh protsessov — Thermodynamics and kinetics of the technological processes*, Karaganda: Izdatelstvo KarGU, 66–72 [in Russian].
- 3 Baeshov, A.B., & Dzhunusbekov, M.M., et al. (2001). Issledovanie rastvoreniia khroma v vodnykh rastvorakh pri poliarizatsii nesimmetrichnym peremennym tokom [Study of the dissolution of chromium in water solution at polarizations by asymmetrical alternating current]. *Promyshlennost Kazakhstana — Industry of Kazakhstan*, 1(4), 113–116 [in Russian].
- 4 Baeshov, A.B., Abzhalov, B.S., Mamyrbekova, A.K., & Baeshova, A.K. (2005). Azot kyshkyly eritindisinde vismut elektrodyn ondiristik zhiiliktegi aynymaly tokpen poliarizatsiialau kezindegi elektrokhimiialyk kasieti [Electrochemical behaviour bismuth electrode at polarization by alternating current by industrial frequency in solution of the nitric acid]. *KR UGA Khabarshysy — Herald NSA RK*, 4, 57–60 [in Kazakh].
- 5 Abzhalov, B.S., Baeshov, A.B., & Mamyrbekova, A.K. (2004). Povedenie vismuta v sernokislom rastvore pri poliarizatsii promyshlennym peremennym tokom [The Behaviour of bismuth in sulfuric solution at polarizations by industrial alternating current]. *Vestnik KazNU. Seriya khimiia — Herald KazNU. Ser. chemistry*, 1(33), 91–94 [in Russian].

- 6 Kostin, N.A., Kublanovskiy, V.S., & Zabludovsky, V.A. (1989). *Impulsnyi elektroliz [The Pulsed electrolysis]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
- 7 Kostin, N.A., & Kublanovskiy, V.S. (1982). Optimizatsiia parametrov anodnogo toka pri nestatsionarnom elektrolize [The Optimization parameter anode current at astationary electrolysis]. *Doklady AN USSR — Reports AS USSR, 11*, 48–52 [in Russian].
- 8 Shulgin, L.P. (1974). *Elektrokhimicheskie protsessy na peremennom toke [Electrochemical processes on alternating current]*. Leningrad: Nauka [in Russian].
- 9 Lovrecek, B., & Mekjavic, I. (1989). Bismuth recovery of Oroya. The annual Meeting of the ALME *Electrochem acta*, 14, 301.
- 10 Didenko, A.N., Lebedev, V.A., & Obratcov, S.V., et al. (1988). Intensifikatsiia elektrokhimicheskikh protsessov na osnove nesimmetrichnogo peremennogo toka [Intensivical Electrochemical of the processes on base of asymmetrical alternating current]. *Intensifikatsiia elektrokhimicheskikh protsessov v gidrometallurgii — Intensivical Electrochemical of the processes in hydrametallurgy*. A.P. Tomilov (Ed.). Moscow: Nauka [in Russian].