

Научные статьи

BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 1991-3494

Volume 1, Number 359 (2016), 5 – 9

THE INFLUENCE OF ALTERNATING CURRENT HALF-CYCLE FOR ELECTROCHEMICAL DISSOLUTION OF TIN ELECTRODE IN THE SOLUTION OF SODIUM HYDROXIDE AND SALT ACID

A. B. Bayeshov, B. E. Myrzabekov, A. B. Makhanbetov, U. A. Abduvalieva, G. Toktar

D. V. Sokolsky Institute of Oil, catalysis & electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: myrzabekbegzat@mail.ru

Key words: tin, alternating current, oscilloscope, electrochemistry, electrolysis.

Abstract. The paper studied the effect of the amplitude ratio of anodic and cathodic half-cycles in the pattern of electrochemical dissolution of tin at alternating current polarization in medium of acidic(HCl) and alkaline (NaOH). Research was carried out on special installation which consists of a diode and resistance and makes it possible to obtain symmetrical and asymmetrical alternating current with the desired ratio of the two half periods of the alternating current. In the course of research the oscillograms were recorded at the oscilloscope "LODESTAR MOS-640CH". It is found that in the alkaline solutions the maximum yield by current efficiency (112,6%) is observed at polarization of anodic current pulse with formation of stannates and stannites. It is shown that in studies in hydrochloric acid, the maximum output current of dissolution of zinc is up 66,4 %.

УДК 541. 13

ҚАЛАЙЫ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ НАТРИЙ ГИДРОКСИДІ ЖӘНЕ ТҮЗ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ЕРУІНЕ АЙНЫМАЛЫ ТОҚТЫҢ ЖАРТЫЛАЙ ПЕРИОДТАРЫНЫҢ ӘСЕРІ

А. Б. Баевшов, Б. Э. Мырзабеков, А. Б. Маханбетов, У. А. Абдувалиева, Г. Тоқтар

«Д. В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қалайы, айнымалы ток, осциллограф, электрохимия, электролиз.

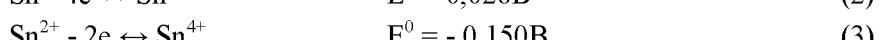
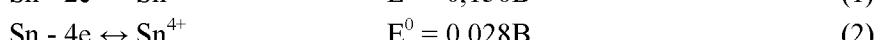
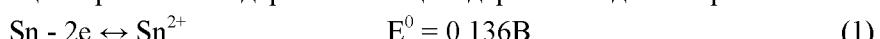
Аннотация. Сілтілік және қышқылды ортада (NaOH және HCl) айнымалы токпен поляризацияланған қалайы электродының еруінде асимметриялы айнымалы тоқтың катод және анод амплитудасы мәндерінің әртүрлі арақатынасының әсерлері зерттелінді. Зерттеулер айнымалы тоқтың симметриясын – екі жартылай периодтарының арақатынасын өзгертуге мүмкіндік беретін, диодтар мен кедергілерден тұратын, арнағы схемамен жасалынған қондырығыда жүргізілді. Зерттеу барысында тізбектен өтіп жатқан асимметриялы айнымалы тоқтың әртүрлі амплитудаларын көрсетуге мүмкіндік беретін «LODESTAR MOS-640CH» - осциллограф қондырығысы арқылы осциллограммалар түсірілді. Натрий гидроксиді ерітіндісінде қалайының еруінің ең жоғарғы ток бойынша шығымы тізбектен импульсті анодты ток өткен кезде байқалып, оның мәні, сойкесінше, 112,6%-ды қурайтындығы және қалайы сілті ерітіндісінде станиннтар мен станиннтер түзе еритіндігі анықталды. Түз қышқылында қалайы электродының еруінің максималды ток бойынша шығымы – 66,4%-ға жететіндігі көрсетілді.

Кіріспе. Электроника және халық шаруашылығына қажетті металдардың бірі – қалайы болып табылады. Өндірістік тұрғыдағы және қалыпты жағдайлардағы тұрақты қасиеті мен адам деңсаулығына зиянсыздығы, бұл металға деген сұранысты күннен күнге арттырып отыр. Тағамдар, сусындар және т.б. азық-түлік өнімдеріне қажетті ыдыстар жасауда, электроника және микросхемалардағы сыммен-сымды дәнекерлеуде, қалайының мыс металымен құймасынан - кола алынуы және қорғасынмен – антифракциалық қасиеті жоғары құйма жасалынуы аталған металды көптеген өндіріс саласында бәсекелестігін арттырып, басқа металдармен орын алмастыруын қынданатуда. Дей тұрганмен, аталған өндірістің барлық саласы тазалығы өте жоғары қалайыны талап етеді [1, 2]. Мәселен, таза қалайының құрамында аз мөлшерде Al және Zn болуы оның сапасын күрт төмендетіп коррозиялық қасиетін айтартып жібереді. Сол сияқты, құрамында тым аз мөлшерде мышьяк кездесетін болса, онда бұл қалайы металын азық-түлік өндірісіне жарамсыз етіп, одан қалайыланған ыдыстар немесе консервілеуге қажетті ыдыстар жасауға тыйым салынады. Соңғы жылдары жер қойнауындағы қалайы көнінің мөлшері азауы мен көнінің құрамында басқа қоспалардың көбеюі, бұл металды өте таза күйінде бөліп алу жұмыстарын қатаандатуда. Таза қалайыны бөліп алуға болатын тағы бір шикізат көзі бұл – екіншілік шикізаттар (кескіндер, жарамсыз электроника заттары, қалайыланған ыдыстар және т.б.). Бұлардың жылдық тауар айналымы миллион тоннага дейін жетеді. Сонымен катар, қалайыланған заттардың массасының 1-3% таза қалайы құрайды. Соңдықтан, аталған қалдықтардың құрамындағы қалайыны өте таза күйінде бөліп алу жұмыстарын жүргізуін манзызы зор [3, 4].

ХХ ғасырдың басынан бері қалайыны электрохимиялық жолмен өндеу, осы тәсіл арқылы тазалығы жоғары қалайыны бөліп алу жұмыстарымен шұғылдану және жан-жакты зерттеу ғалымдарды қатты қызықтырып келеді. 1906 жылы ғалым Гольдшмидт, Эссене қаласында қалайымен қапталған қаңылтырдан аталған металды бөліп алу тәсілін жүзеге асырды. 1914-1918 жылдары АҚШ-та құрамы As, Pb, Sb, V, W ластанған қалайыдан электролиттік рафинирлеу арқылы таза металды бөліп алу жұмыстары үйымдастырылды және балқыған сілтіден қорғасынды рафинирлеу тәсілінің дамуымен 1925 жылы «Сименс – Гальске» фирмасы $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SnO}_2$ балқымасын сілтісіздендіру нәтижесінде алынған ерітінді құрамынан қалайыны электрохимиялық жолмен бөліп алу тәсілін жасады. 1980 жылдары орыс ғалымдары Зарецкий С.А., Сучков В.Н. және т.б. енбекте қалайыны бөліп алу технологиясы қарастырылған [5].

Қалайы металын электрохимиялық жолмен еріту тәсілдері тоқ қатысында қосымша реагенттік шығындалуды қажет етпейтін, қоршаған ортага залалсыз болғандықтан, аталған тәсілдерді жан-жакты зерттеп, ары қарай дамытудың болашағы зор. Осыған орай біздің жұмысымыздың мақсаты – қалайы электродының қышқыл және сілті ерітінділерінде электрохимиялық тотығу заңдылықтарына асимметриялы айнымалы тоқтың әр жартылай периоды амплитудасының әсерлерін зерттеу болып табылады.

Қалайы ерітіндіде екі және төрт валентті ион күйінде бола алады. Егерде қалайыны анодты поляризациялағанда негізінен екі валентті күйінде ериді. Қалайы электродын поляризациялағанда жүретін электрохимиялық реакциялар және стандартты потенциялдары төменде көлтірілген:



Қалайының жай тұздарының ерітінділерінің электролизі кезіндегі потенциал мәндері де жоғарыда көрсетілген мәндермен шамалас болады. Осы аталған ерітінділерде қалайының екі валентті иондары тұрақты болып келеді.

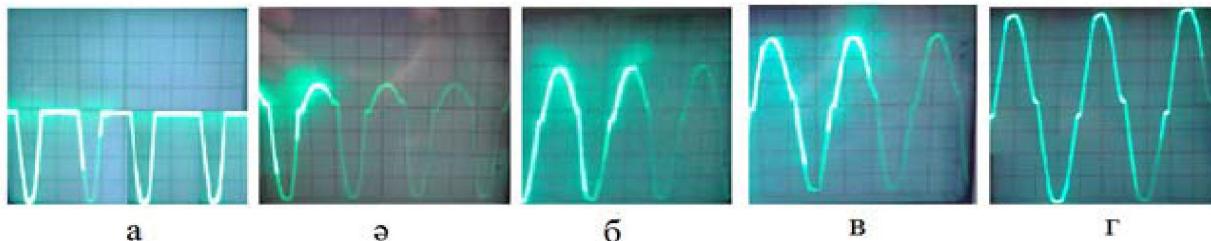
Зерттеу әдістері

Біздің зерттеу жұмысымында алғаш рет сілтілі ерітіндіде қалайы электродының электрохимиялық қасиеті асимметриялы айнымалы тоқпен поляризациялау арқылы зерттелді. Қалайының еру үрдісіне асимметриялы айнымалы тоқтың әр жартылай периоды амплитудасының мәндерінің әсерлері қарастырылды. Зерттеу жұмыстарының барысында тізбектен өтіп жатқан асимметриялы айнымалы тоқтың әртүрлі амплитудаларын «LODESTAR MOS-640CH» - осциллограф қондырғысы

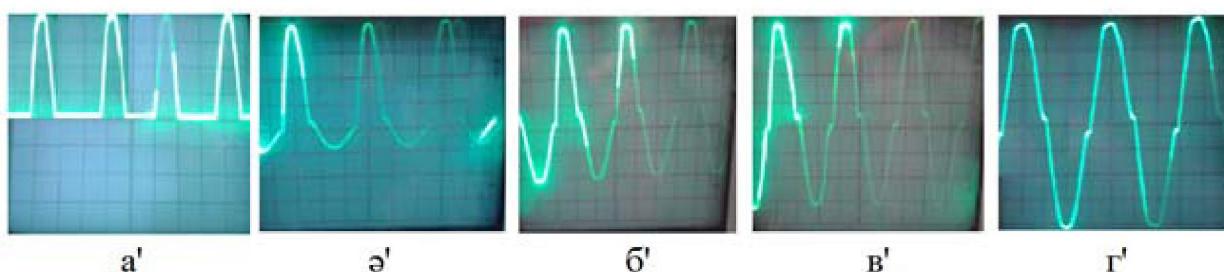
арқылы түсіріліп, осциллограммалары қөрсетілді. Зерттеу жұмыстары әдайелеп жинақталған қондырығыда жүргізілді [6].

Анод және катод тоқтарының қатынасы осциллографтың (1, 4-сурет) көмегімен және амперметрмен анықталды. Айнымалы тоқтың бір жартылай периодындағы тоқтың амплитудасының мәні тұрақты ұстап ($i = 1000 \text{ A/m}^2$), екіншісінің мәнін $0-1000 \text{ A/m}^2$ аралығында өзгерте отырып, қалайы электродының еруінің тоқ бойынша шығымына әсері қарастырылды.

Әр зерттеулер сайын катодты тоқ амплитудасының шамасы жоғарылатылып отырды, ал анодты тоқ амплитуда шамасының мәні тұрақты ұсталынды. 2-суретте көлтірілген «I» дегеніміз, тізбектегі тоқтың симметриялы айнымалы тоқ екендігін білдіреді, (яғни, анод және катод жартылай период тоқтарының мәні бір-бірімен тең) бұл 1-суреттің г-осциллограммасында көлтірілген.



1-сурет – Қалайы-қалайы электродтар жұбын айнымалы тоқпен поляризациялау кезінде анодты жартылай периодта тоқтың амплитудасы тұрақты болып ($i_a = 1000 \text{ A/m}^2$) катодты жартылай периодтың әртүрлі амплитудалары ара-қатынастарында түсірілген осциллограммалар



2-сурет – Қалайы-қалайы электродтар жұбын айнымалы тоқпен поляризациялау кезінде анодты жартылай периодтың әртүрлі амплитудалары ара-қатынастарында түсірілген осциллограммалар

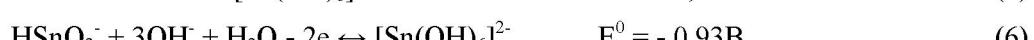
Зерттеу нәтижелері және оны талқылау

Зерттеу жұмыстары барысында сілті ерітіндісіндегі қалайы электродының еруінің тоқ бойынша шығымына асимметриялы айнымалы тоқтың әр жартылай периоды амплитудасының ара-қатынастарының әсерлері зерттелінді.

Натрий гидроксиді ерітіндісінде қалайының еруінің тоқ бойынша шығымына катодты жартылай периодтағы тоқ мәнінің әсері 3-суретте көлтірілген.

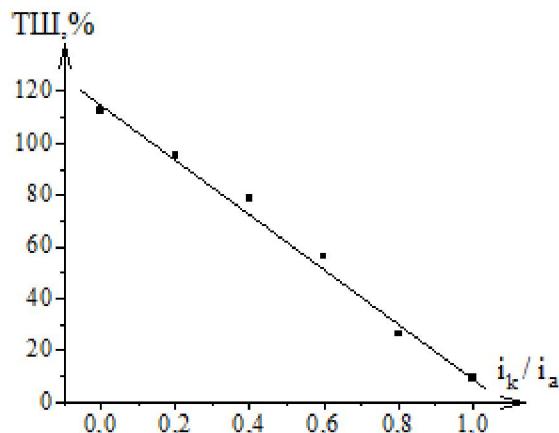
Зерттеулер көрсеткендей анодты импульсті тоқ кезінде (1-суреттің а-осциллограммасы), қалайының еруінің тоқ бойынша шығымы 112,6%-ды құрады. Ары қарай катодты жартылай периодтағы тоқ мәнінің өсуі, қалайы электродының еруінің тоқ бойынша шығымының төмендеуіне әкеледі.

Асимметриялы айнымалы тоқтың анод жартылай периодында қалайы электроды сілті ерітіндісінде тотығуы төменгі реакция арқылы жүреді:

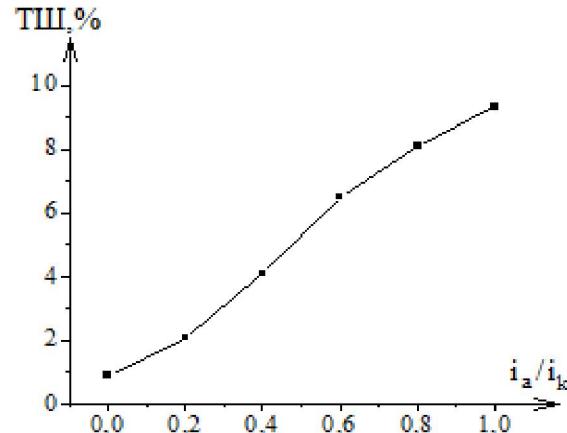


Яғни, қалайы сілті ерітіндісінде қалайы және қалайылы қышқылын немесе станнattар мен станниттер түзе еритінін көрсетеді [7].

Анодты жартылай периодтағы тоқ амплитудасының, натрий гидроксиді ерітіндісіндегі қалайы электродының еруінің тоқ бойынша шығымына әсері 4-суретте көрсетілген. Бұл кезде катодты жартылай периодтағы тоқтың мәні тұрақты болып (1000 A/m^2), анодты жартылай периодтағы тоқтың мәні 0 – 1000 A/m^2 аралығында өзгертіліп отырды. Алынған мәліметтердің нәтижесінде, тізбектен катодты импульсті тоқ өткен кезде (4-суреттің a'-осциллограммасы), яғни анодты жартылай периодтағы тоқтың мәні нөлге тең болған кезде, қалайының еруінің ТШ – 1,2% ғана болатынды. Анодты жартылай периодтағы тоқтың мәнінің өсуі нәтижесінде, қалайы электродының еруінің тоқ бойынша шығымы өсіп, симметриялы айнымалы тоқ кезінде, яғни $i_a/i_k = 1$ тең болғанда, (4-суреттің g'-осциллограммасы) қалайының еруінің ТШ шамамен 10%-ға жететіндігі анықталды.



3-сурет – Сілті ерітіндісінде катодты жартылай периодтағы (i_k/i_a) тоқтар амплитудасы мәндерінің ара қатынасының қалайы электродының еруінің тоқ бойынша шығымына әсері:
 $I_a = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{NaOH}] = 3\text{M}$, $\tau = 0,5 \text{ сар.}$, $t = 25^\circ\text{C}$



4-сурет – Сілті ерітіндісінде анодты жартылай периодтағы (i_a/i_k) тоқтар амплитудасы мәндерінің ара қатынасының қалайы электродының еруінің тоқ бойынша шығымына әсері:
 $I_k = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{NaOH}] = 3\text{M}$, $\tau = 0,5 \text{ сар.}$, $t = 25^\circ\text{C}$

Бұдан кейінгі жұмыстарда, асимметриялы айнымалы тоқпен поляризациялау кезіндегі қалайы электродының тұз қышқылы ерітіндісінде еруі зерттелінді. Қалайы электродын айнымалы тоқпен поляризациялағанда тотығып, ерітіндіге екі және төрт валентті ион түрінде өтеді (1, 2-реакциялар).

Ал, айнымалы тоқтың катодтық жартылай периодында қалайы электродтарының бетінде сутегі газының бөлінуі және ерітіндідегі ион түріндегі қалайының қайта тотықсыздануы жүреді.

Зерттеулерімізде, анодтық жартылай периодтағы тоқтың мәнін тұрақты ұстап ($i_a = 1000 \text{ A/m}^2$), катодты жартылай периодтағы тоқтың мәнін 0- 1000 A/m^2 аралығында өзгерте отырып қалайы электродының еруінің ТШ әсері қарастырылды. 1-кестеде көрсетілгендей қалайының еруінің ТШ максимал мәні $i_k/i_a = 0,0$ (1-суреттің a-осциллограммасы) болғанда байқалады және шамамен 66,4%-ға жетеді.

1-кесте – Тұз қышқылы ерітіндісінде катодты жартылай периодтағы (i_k/i_a) тоқтар амплитудасы мәндерінің ара қатынасының қалайы электродының еруінің тоқ бойынша шығымына әсері:
 $I_k = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{HCl}] = 1\text{M}$, $\tau = 0,5 \text{ сар.}$, $t = 25^\circ\text{C}$

i_k/i_a	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
TSH	66,4	50,2	44,5	30,1	16,2	4,0

2-кесте – Тұз қышқылы ерітіндісінде анодты жартылай периодтағы (i_a/i_k) тоқтар амплитудасы мәндерінің ара қатынасының қалайы электродының еруінің тоқ бойынша шығымына әсері:
 $I_a = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{HCl}] = 1\text{M}$, $\tau = 0,5 \text{ сар.}$, $t = 25^\circ\text{C}$

(i_a/i_k)	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
TSH	0,9	1,8	2,4	2,8	3,2	4

Ал, катодты жартылай периодтағы тоқтың мәнін тұрақты ұстап ($i_k = 1000 \text{ A/m}^2$), анодты жартылай периодтағы тоқтың мәнін $0-1000 \text{ A/m}^2$ аралығында өзгерткенде, қалайы электродының еруінің максималды ТШ 4% құрайтындығы анықталды (2-кесте).

Көрітінды. Сонымен, қорыта айтқанда сілтілі және қышқылды орталарда (NaOH және HCl) айнымалы тоқпен поляризацияланған қалайы электродының еруіне асимметриялы айнымалы тоқтың әртүрлі амплитудасы мәндерінің ара қатынасының әсерлері зерттелінді. Аталған ерітінділерде қалайының еруінің ең жоғарғы тоқ бойынша шығымы, тізбектен импульсті анодты тоқ өткен кезде оның мәні сәйкесінше натрий гидроксидінде – 112,6%-ды, ал, тұз қышқылында – ТШ 66,4%-ға жететіндігі анықталды.

ӘДЕБІЕТ

- [1] Федотьев Н. П., Алабышев А.Ф. Прикладная электрохимия. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 639 с.
- [2] Энгельгардт В. Др. Электрометаллургия водных растворов. – Л., 1937. – 462 с.
- [3] Blount. Practical Electrochemistry, 1924.
- [4] Allmand. Principles of Applied Electrochemistry. – 1924. – 329 p.
- [5] Зарецкий С. А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. – М.: Выш. школа, 1980. – 423 с.
- [6] Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э. Асимметриялы айнымалы тоқпен поляризацияланған мырыш электродының қышқыл ерітінділеріндегі электрохимиялық қасиеті // Промышленность Казахстана. – 2015. – № 4. – С. 62-65.
- [7] Latimer B. M. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. – Изд-во иностр. лит., 1954. – 151 с.

REFERENCES

- [1] Fedotiev NP, Alabyshev AF Acta Electrochemistry. Leningrad. Goskhimizdat. **1962**, 639 p. (in Russ.).
- [2] Dr. V. Engelhardt. Electrometallurgy aqueum solutiones. Leningrad, **1937**, 462 p. (in Russ.).
- [3] Blount B. Practical Electrochemistry, **1924**, 291 p. (in Eng.).
- [4] Allmand. Principia Applied Electrochemistry, **1924**, 329 p. (in Eng.).
- [5] Zaretsky SA, VN Suchkov, Zhivotinsky PB Electrochemical technology anorganicis substantiae et chemica sources of electricity. M, Vysshaya schola, **1980**, 423 p. (in Russ.).
- [6] Baeshov AB Myrzabekov BE Asimmetriyaly aynymaly tokpe polaryatsiyalanfan mytysk elektrodynuң kyshkyl eritindilerindegi elektrohimiyalık қасиеті Industry of Kazakhstan, **2015**, №.4, C,62-65, (in Kaz.).
- [7] Latimer V.M. Oxidation statu elementis et in eorum potentiae aqueum solutiones. Izdatelstvo inostr. lit., **1954**, стр., 151, (in Russ.).

ВЛИЯНИЕ ПОЛУПЕРИОДОВ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ОЛОВЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

А. Б. Баешов, Б. Э. Мырзабеков, А. Б. Маханбетов, У. А. Абдувалиева, Г. Тоқтар

АО «Институт Топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: олово, переменный ток, осциллограф, электрохимия, электролиз.

Аннотация. Исследовано влияние соотношений амплитуды анодного и катодного полупериодов на закономерности электрохимического растворения олова при поляризации асимметричным током в щелочной (NaOH) и кислой среде (HCl). Исследования проводились на специальной установке, которая состоит из диода и сопротивления, и дает возможность получать симметричный и асимметричный переменный ток с необходимым соотношением двух полупериодов переменного тока. В процессе проведения исследований осцилограммы снимались на осциллографе «LODESTAR MOS-640CH». Установлено, что в растворе гидроксида натрия максимальный выход по току растворения олова (112,6%) наблюдается при поляризации импульсным анодным током, с образованием станинатов и станинов. Показано, что в соляной кислоте максимальный выход по току растворения олова достигает 66,4 %.

Поступила 10.02.2016 г.