

*А. Б. Баешов, А. Ж. Ерназарова, Т. Э. Гаипов, У. А. Абдувалиева,
Д. А. Абижанова, З. М. Мусина*

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В Сокольского, г. Алматы)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

*A. B. Baeshov, A. Zh. Ernazarova, T. E. Gaipov, U. A. Abduvalieva,
D. A. Abizhanova, Z. M. Mussina*

(JSC, D.V.Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, 050010,
Almaty, Republic of Kazakhstan)

STUDYING THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF LEAD ELECTRODE POLARIZED BY INTRINSIC CURRENT IN SULFURIC ACID SOLUTION

Keywords: lead electrode, the intrinsic current, electrolyses.

Abstract: The electrochemical behavior of lead electrode was investigated sulfuric acid solution at polarized by industrial alternating current with a frequency of 50 Hz. The influence for oxidation of lead electrode which the density of current on electrodes, the concentration of sulfuric acid and the sulfate of sodium, the temperature of electrolyte, the electrolysis duration were studied. It is shown that the lead electrode which polarized by non stationary current in the sulfate acid was dissolved by the formation of $PbSO_4$.

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение свинца в сернокислом растворе при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. Изучено влияние плотности тока на электродах, концентрации серной кислоты и сульфата натрия, температуры электролита, продолжительности электролиза, на выход по току (ВТ) окисления металла. Показано, что при поляризации нестационарным током свинец в сернокислой среде растворяется с образованием $PbSO_4$.

Ключевые слова: свинцовый электрод, переменный ток, электролиз.

Тірек сөздер: қорғасын электроды, айнымалы ток, электролиз.

На сегодняшний день исследования в области электрохимии приобретают все большую значимость в развитии научно-технического прогресса. Преимущество электрохимических методов электросинтеза неорганических соединений перед другими способами заключается в возможности проведения процесса без образования токсичных продуктов, ухудшающих условия труда, а также в применении переменного тока промышленной частоты – более дешевого источника энергии по сравнению с другими. Преимущество использования переменного тока может быть показано на примере титана, который, как известно химически нерастворим в серной кислоте и пассивируется при анодной поляризации вследствие образования полупроводниковой оксидной пленки, в результате чего протекание тока в цепи прекращается. Нами показано, что при поляризации двух титановых электродов промышленным переменным током частотой 50 Гц происходит их растворение с образованием трехвалентного титана с выходом по току более 80% (при пересчете на анодный полупериод переменного тока) [1-4]. В этой связи проведение всесторонних исследований процессов растворения металлов под действием переменного тока в водных растворах имеет и практическое, и теоретические значение.

В данной работе приведены результаты исследования электрохимического растворения свинца при поляризации переменным током в сернокислой среде.

Исследование электрохимического поведения свинца проводили методом электролиза. Для этой цели в качестве рабочих электродов использовали две свинцовые пластинки, которые поляризовали переменным током в сернокислой среде. Эксперименты проводили в двухэлектродной стеклянной ячейке с неразделенными пространствами.

Основным критерием интенсивности растворения служил выход по току, рассчитанный на анодный полупериод переменного тока на каждом свинцовом электроде.

На рисунке 1 представлена зависимость выхода по току (ВТ) растворения свинца от плотности тока в 5,5 М серной кислоте при поляризации переменным током. При этом, с увеличением плотности тока на свинцовом электроде от 1 кА/м² до 5 кА/м² наблюдается линейное увеличение ВТ растворения свинца.

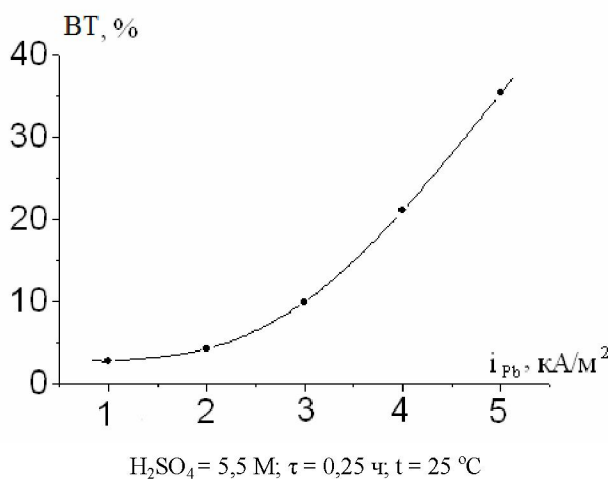
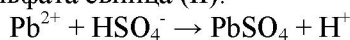


Рисунок 1 – Влияние плотности тока на свинцовом электродах на его ВТ растворения

При электрохимическом растворении свинцового электрода в сернокислой среде при поляризации переменным током в анодном полупериоде образуются ионы свинца (II):



В сернокислой среде ионы свинца (II) взаимодействуют с сульфат-ионами с образованием сульфата свинца (II):



Формирование нерастворимых соединений $PbSO_4$ связано с его низким произведением растворимости.

Полученные после электролиза продукты идентифицированы рентгенофазовым анализом. На рисунке 2 изображена рентгенограмма $PbSO_4$. Установлено, что рефлексы ($4,25^\circ$; $3,81^\circ$; $3,65^\circ$; $3,46^\circ$; $3,34^\circ$ и т.д.) соответствуют фазе $PbSO_4$ (ASTM 36-1461).

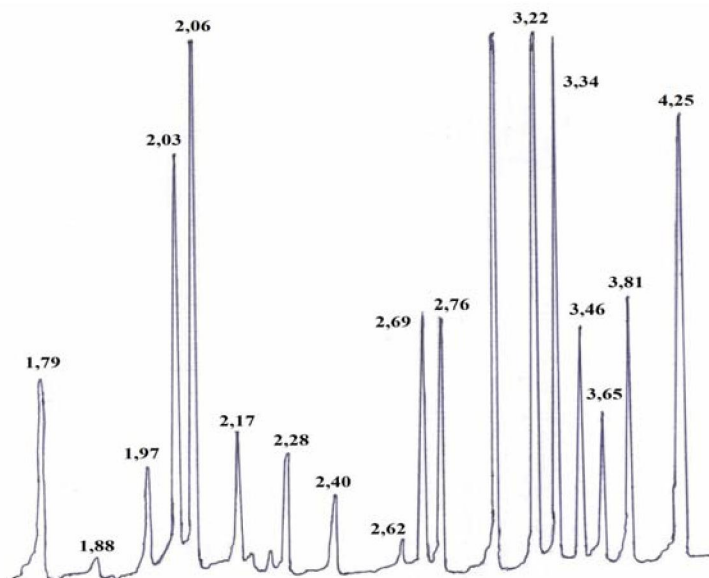
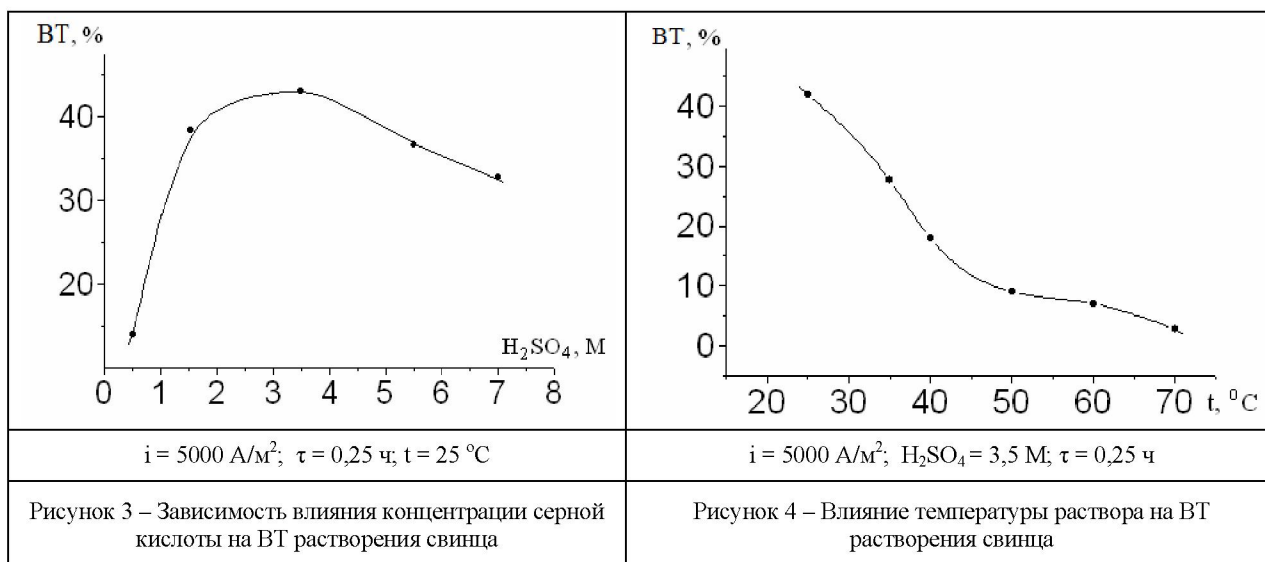
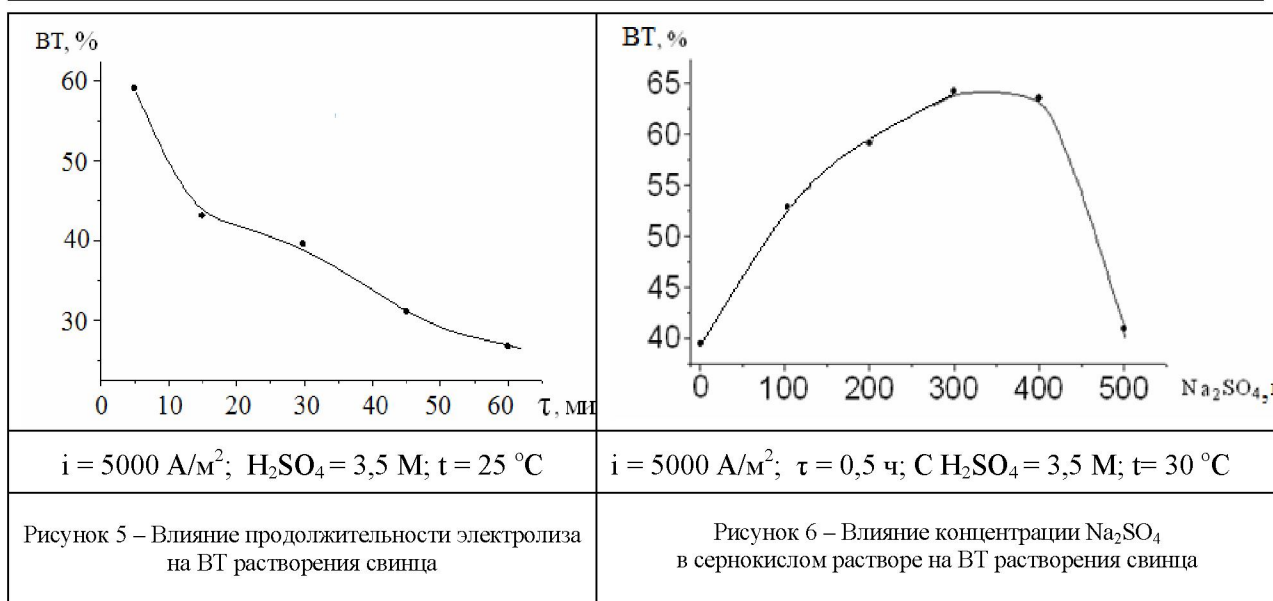


Рисунок 2 – Рентгенограмма полученного осадка после электролиза

Исследовано электрохимическое поведение поляризованного переменным током свинца в зависимости от концентрации серной кислоты (0,5 М – 7,0 М). Результаты исследований представлены на рисунке 3. С увеличением концентрации кислоты до 3,5 М наблюдается повышение ВТ растворения свинца с 8 % до 43 %, дальнейшее ее увеличение до 7,0 М приводит к снижению ВТ до 34 %. Данное обстоятельство связано с тем, что при высоких концентрациях серной кислоты на поверхности свинца слой образующегося его сульфата утолщается, что препятствует растворению металла с образованием ионов. Это является подтверждением того, что свинец в сернокислом растворе малорастворим. Как видно из рисунка 4, с изменением температуры электролита с 25 °С до 70 °С наблюдается anomальное снижение ВТ растворения свинца. Если при $t=25^{\circ}\text{C}$ ВТ составляет 43 %, то при 70 °С – 2-3 %. Такое anomальное поведение ранее нами уже наблюдалось [3], при исследовании электрохимического поведения некоторых металлов.

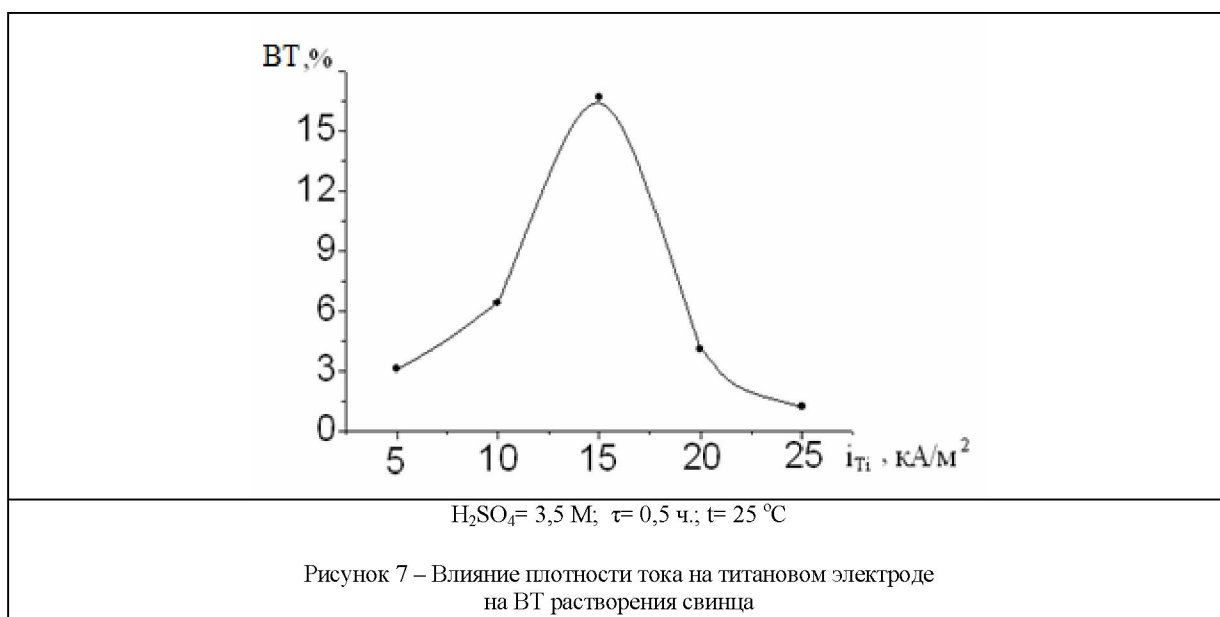


Влияние продолжительности электролиза на электрохимическое растворение свинца исследовалось в пределах 5-60 минут (рисунок 5). С увеличением продолжительности электролиза ВТ растворения свинца снижается. С течением времени происходит пассивация электродов, что приводит к уменьшению скорости процесса растворения свинца в анодном полупериоде переменного тока.



На рисунке 6 представлены результаты по исследованию электрохимического поведения свинца в 3,5 М серной кислоте с добавлением сульфата натрия различной концентрации (от 100 г/л до 500 г/л). Показано, что сначала с увеличением концентрации последнего в растворе со 100 г/л до 300 г/л наблюдается увеличение ВТ растворения свинца, дальнейшее его снижение при увеличении концентрации Na_2SO_4 до 500 г/л связано с образованием прочных мелкокристаллических пленок PbSO_4 , которое препятствует растворению. Следует отметить, что небольшое увеличение концентрации сульфата натрия привело к увеличению ВТ. Так для сравнения: если при одинаковых условиях ВТ растворения свинца в 3,5 М серной кислоте без добавления сульфата натрия составил 43 %, то в растворе кислоты той же концентрации, но с добавлением 300 г/л сульфата натрия его значение достигло 63 %.

Для сравнения проведены исследования по электрорастворению свинца в паре с титаном (рисунок 7). Для этой цели в качестве второго вспомогательного электрода использовали титановый проволочный электрод, рабочая площадь которого меньше, чем пластинчатого свинцового электрода.



Как показали результаты данных исследований, ВТ растворения свинца с повышением плотности тока на титане с 5 до 15 кА/м² растет с 3 до 16,5 %, с дальнейшим повышением до 25 кА/м² его значение снижается до 0,5 %.

Таким образом, на основании полученных результатов по исследованию электрохимического поведения свинца в сернокислой среде методом электролиза переменным током, установлено, что он растворяется с образованием сульфата свинца (II). Максимальный ВТ растворения свинца составляет 63 %. Как известно, сульфат свинца (II) является основным реагентом при изготовлении кислотных свинцовых аккумуляторов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Баешова А.К. Электрохимический способ получения титана (III) / Новости науки – 2007. № 2. С. 47-51.
- 2 Баешов А.Б., Мусина З.М., Абдувалиева У.А. Исследование электрохимического растворения титана в солянокислом растворе фторида натрия и серной кислоты / Сб. трудов «Проблема инновационного развития нефтегазовой индустрии» IV Международная научно-практическая конференция, Алматы, 2012. С.109
- 3 Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтез их соединений // Наука КазССР, 1990. С.107.
- 4 Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ / Lambert, Academic publishing, 2012. 72 с.

References

- 1 Bayeshova A.K. Novosti nauki, **2007**, 2, 47-51(in Russ.).
- 2 Bayeshov A.B. Mussina Z.M. Abduvaliyeva U.A. Sb.Trudov "Problema innovationnogo razvitiya neftegazovoi industryi" IV Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya, Alma-Ata, **2012**, 109(in Russ.).
- 3 Bayeshov A. Nauka KAZSSR , **1990**, 107(in Russ.).
- 4 Bayeshov A., Bayeshova A.K. Lambert, Academic publishing, **2012**, 72(in Russ.).

Резюме

Ә. Б. Баешов, А. Ж. Ерназарова, Т. Ә. Гаипов, У. А. Абдувалиева,
Д. Ә. Әбіжанова, З. М. Мусина

(«Д.В. Сокольский ағындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,
050010, Алматы қ., Кунаева, 142, Қазақстан Республикасы)

АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ҚОРҒАСЫН ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЗЕРТТЕУ

Күкірт қышқылы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған қорғасынның электрохимиялық қасиеті зерттелді. Қорғасын электродының тотығуына электродтардағы ток тығыздықтарының, күкірт қышқылы және натрий сульфатының концентрациясының, электролит температурасының, электролиз ұзақтығының әсері зерттелді. Айнымалы токпен поляризацияланған қорғасын электроды күкірт қышқылында PbSO₄ қосылысын түзе ерітіндігі анықталды.

Тірек сөздер: қорғасын электроды, айнымалы ток, электролиз.

Поступила 14.08.2014 г