

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 109 – 113

DISSOLUTION OF BISMUTH IN WATER SOLUTIONS OF NITRIC ACID AT
POLARIZATION BY ASYMMETRICAL CURRENTB.S. Abzhalov¹, A.B. Baeshov², S.A. Jumadullayeva¹, M.O. Altinbekova¹,
R.T. Abdivaliev¹, U.A. Abduvaliyeva²¹Khoja Ahmet Yassawi Kazakh-Turkish international university, Turkistan, Kazakhstan;²Institute of fuel, catalysis and electrochemistry named after D.V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan
e-mail: bagdat.abzhalov@ayu.edu.kz**Keywords:** bismuth, alternating current, polarization, electrolysis**Abstract:** The purpose of work was research of electrochemical behavior of bismuth in water solutions of nitric acid at polarization by asymmetric alternating current. Researches were conducted by means of specially made equipments allowing to regulate correlation of amplitudes anodic and cathode semiperiods of alternating current. In the work electrochemical dissolution of bismuth in water solution of nitric acid at polarization is studied by asymmetric alternating current.Influence of anodic and cathode constituents is considered on electrodisolution of metal. It is shown that the anodic and cathode semiperiods of alternating current render considerable influences on an exit on the current of dissolution of the bismuth electrode. It is installed that, bismuth electrode opens forming ions Bi (III). It is certain that, at correlation of amplitudes anodic and cathode semiperiods (i_k/i_{an}) equal 0,2, an exit on the current of dissolution of Bi arrives at a maximal value and is 53,7 %, and at correlation of i_k/i_{an} equal 1 - 1,6%.

ӘОЖ 541.13

АЗОТ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ
СИММЕТРИЯЛЫ ЕМЕС
ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ВИСМУТТЫҢ ЕРУІБ.С. Абжалов¹, А.Б. Баешов², С.А. Джумадуллаева¹,
М.О. Алтынбекова¹, Р.Т. Абдивалиев¹, У.А. Абдувалиева²¹Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан,²«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан.**Түйін сөздер:** висмут, симметриялы емес айнымалы ток, поляризация, электролиз.**Аннотация.** Жұмыстың мақсаты азот қышқылының сулы ерітінділерінде симметриялы емес айнымалы токпен поляризацияланған висмуттың электрохимиялық қасиеттерін зерттеу. Зерттеулер айнымалы токтың анодтық және катодтық жартылай периодтарындағы амплитудаларының арақатысын өзгертіп отыруға мүмкіндік беретін арнайы жасалған құрылғы көмегімен жүргізілді. Жұмыста азот қышқылының сулы ерітіндісінде симметриялы емес айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі висмуттың электрохимиялық еруі зерттелген. Висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына айнымалы токтың анодтық және катодтық жартылай периодтарының елеулі әсер ететіндігі көрсетілген. Висмут электродының Bi (III) иондарын түзе ерітіндігі анықталған. Катод пен анод жартылай периодтарының амплитудаларының ара қатынасы (i_k/i_a) 0,2-ге тең болғанда, висмуттың еруінің ток бойынша шығымы максималды мәнге жетіп 53,7 %, ал i_k/i_a ара қатынасы 1-ге тең болғанда – 1,6 % тең болатыны анықталды.Көптеген металдардың айнымалы токпен поляризациялау кезінде ерітіндігі белгілі [1-7].
Әртүрлі формадағы айнымалы тоқтармен поляризациялау кезіндегі металдардың электрохимия-

лық қасиеттерін зерттеуге бағытталған жұмыстарда, тұрақты токпен поляризациялау кезінде байқалмайтын спецификалық ерекшеліктер байқалған. Металды айнымалы токпен поляризациялау кезінде көбіне қышқыл ортада оның төменгі валентті формасында еритіні негізгі ерекшелік болып табылады. А.Б. Баешов және қызметтестерінің еңбектерінде [5; 8-11] осындай құбылыс титан, мыс, темір, хром және т.б. электродтарды айнымалы токпен поляризациялау кезінде байқалған.

Көпшілік жағдайда электрохимиялық ұяшық арқылы синусоидалы айнымалы ток өткізгенде бағытталған үдерістердің жүруі іс жүзінде байқалмайды, өйткені катодтық жартылай периодта тотықсызданған өнім анодтық жартылай периодта қайтадан тотығуы тиіс немесе керісінше. Бірақ, электролиз жағдайына, электрод материалына және т.б. жағдайларға байланысты, анодтық жартылай периодта қайтадан тотығуы тиіс немесе керісінше, бағытталған электрохимиялық реакцияның қарқынды жүруі мүмкін.

Вентильдік қасиет көрсететін металдарда катодтық жартылай периодтың электродтың тотығу үдерістеріне әсер ететіндігі анықталған. Бұл металдардың тұрақты токпен поляризациялау кезінде іс жүзінде ерімейтіндігін ескерсек, айнымалы токпен поляризацияланғанда катодтық жартылай периодта металл бетіндегі оксидтік қабаттың тотықсыздану үдерісі жүріп, ол анодтың жартылай периодта металдың еруіне мүмкіндік туғызады.

Бейорганикалық қышқылдардың және тұздардың сулы ерітінділерінде өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі висмут электродының электрохимиялық қасиеттері зерттелген [8-9; 11]. Бұл кезде висмут электродының да анодтық жартылай периодта белсенді еруін байқауға болады.

Қазақстан Республикасында айнымалы ток қатысындағы металдардың электрохимиясы бағытында ауқымды зерттеулер жүргізіп келе жатқан профессор А.Б. Баешов шәкірттерімен бірге жасаған еңбектерінде айнымалы токпен поляризациялағанда, электродтардың сулы ерітінділердегі тотығу-тотықсыздану үдерістері тұрақты токпен салыстырғанда басқаша механизммен жүретіні анықталған [5; 8-11].

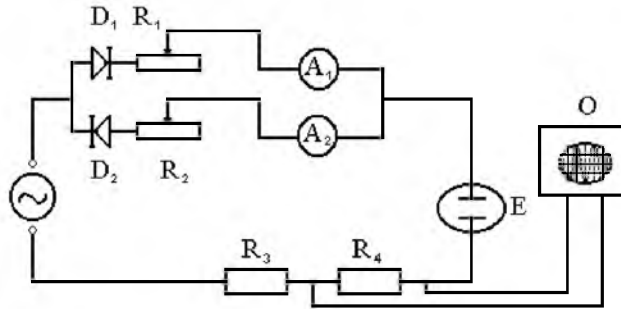
Отандық және шетелдік әдебиеттерде висмуттың электрохимиялық қасиеттері жөнінде біршама мәліметтер табуға болады [12-20]. Бұл әдеби мәліметтерден висмут электродының айнымалы ток қатысындағы электрохимиялық қасиеті жөнінде кездеспейтіндігін байқауға болады.

Осыған орай, зерттеу жұмысымызда висмут электродының азот қышқылының сулы ерітінділеріндегі электрохимиялық қасиеті симметриялы емес айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттелді. Висмут электродының еру үдерісіне айнымалы токтың анодтық және катодтық құрамының жекелей әсерлері қарастырылды.

Тәжірибе әдістемесі

Азот қышқылы ерітіндісінде висмут электродының электрохимиялық қасиетіне симметриялы емес айнымалы токтың әсері зерттеліп, металдың еру үдерісіне айнымалы токтың анодтық және катодтық жартылай периодтарындағы токтар амплитудасының әсерлері қарастырылды.

Зерттеу жұмыстары айнымалы токтың симметриясын – екі жартылай периодтарындағы токтар амплитудаларының арақатысын өзгертуге мүмкіндік беретін, диодтар мен кедергілерден тұратын арнайы қондырғыда жүргізілді (сурет 1). Ол айнымалы ток симметриясын бір жартылай периодпен тұрақты ұстай отырып екінші жартылай периодының амплитудасын баяу өзгертуге мүмкіндік беретін диодтар мен кедергілер жүйесінен тұрады. Токтың жеке құрауыштарын баяу реттеу бір жартылай периодтағы ток шамасы тұрақты болғандағы екіншісі жартылай периодтағы ток шамасының висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына тәуелділігін анықтауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, алдыңғы зерттеулер көрсеткеніндей айтарлықтай ерекшеленетін тұрақты және стационарлы емес токтар электролизі кезіндегі алынған нәтижелерді де салыстыруға мүмкіндік береді. Электродтар ретінде – висмут пластинкасы және көмекші электрод ретінде графит қолданылды. Анод және катод жартылай периодтарындағы токтарының қатынасы, осциллографтың және амперметрлер көмегімен анықталды. Висмуттың еруінің ток бойынша шығымы стационарлы емес токтың анод жартылай периодына есептелінді. Айнымалы токтың бір жартылай периодындағы токтың амплитудасының мәнін тұрақты ұстап ($i=100 \text{ А/м}^2$), ал екіншісінің мәнін $0-100 \text{ А/м}^2$ аралығында өзгерте отырып, висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына әсері зерттелді. Мұндағы, $i_r/i_a=1,0$ кезінде тізбектегі ток симметриялы айнымалы ток болып табылады.

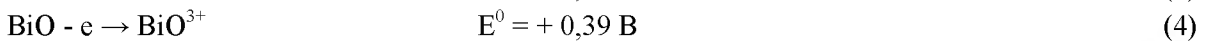
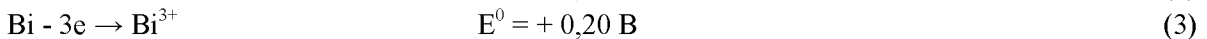
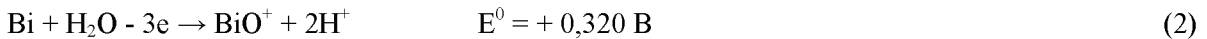
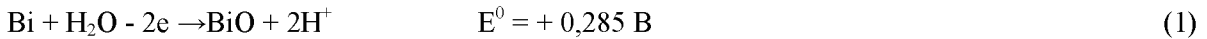


Сурет 1 – Симметриялы емес токтарды алуға арналған қондырғының схемасы: D_1, D_2 – диодтар, R_1, R_2 – резисторлар (реттелетін кедергілер), R_3, R_4 – резисторлар (тұрақты кедергілер), A_1, A_2 – амперметрлер, E – электролизер, O – осциллограф

Нәтижелер және оларды талдау

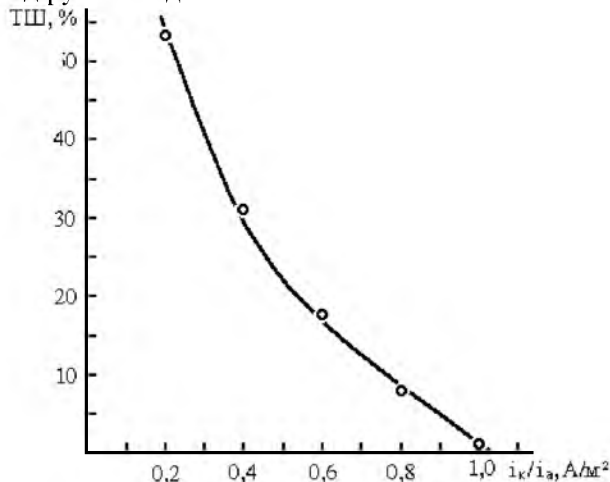
Висмут электродының азот қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық еруіне симметриялы емес айнымалы токтың әсері зерттелін, металдың еру үдерісіне айнымалы токтың анодтық және катодтық токтар амплитудасының әсерлері зерттелді.

Анодтық жартылай периодтағы токтың мәнін тұрақты ұстап ($i_a=100 \text{ A/m}^2$), катодтық жартылай периодтағы токтың мәнін $0-100 \text{ A/m}^2$ аралығында өзгерткенде, анод жартылай периодында металл 1-4 реакциялары бойынша висмут иондарын түзе ери алады:

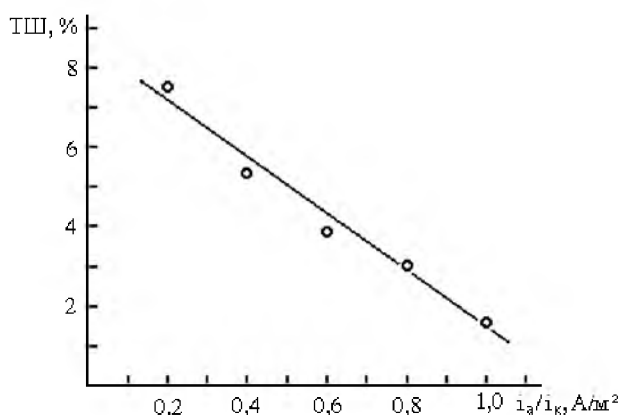


Біздің бұрынғы зерттеулеріміз висмут негізінен үш валентті иондар түзе еритіндігін көрсетті.

Висмуттың еруінің ток бойынша шығымының мәні 2-суреттен көрініп тұрғандай $i_k/i_a=0,2$ болғанда максималды мәнге ие. Бұл кездегі ток бойынша шығым 53,7 %-ға тең. Катодтық жартылай периодтағы ток мәнінің біртіндеп жоғарылауымен ток бойынша шығым 1,6 %-ға дейін төмендейді. Бұл құбылысты, катод жартылай периодындағы токтың өсуіне байланысты түзілген висмут иондарының қайта тотықсыздануымен түсіндіруге болады. Катодтық жартылай периодтағы токтың мәнін тұрақты ұстап ($i_k=100 \text{ A/m}^2$), анодтық жартылай периодтағы токтың мәнін $0-100 \text{ A/m}^2$ аралығында өзгерткенде, анодтық ток шамасының артуымен, висмуттың еруінің ток бойынша шығымы төмендейтіндігі анықталды (сурет 3). Мұны, тізбектен өткен симметриялы емес токтың анодтық жартылай периодының үлесінің азаюына байланысты висмут электродының еру үдерісінің кемуімен түсіндіруге болады.



Сурет 2 – Жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризациялағанда i_k/i_a токтары амплитудалары арақатысының висмуттың еруінің ТШ-ына әсері: $i_a=100 \text{ A/m}^2$; $\tau = 30 \text{ мин}$; $C(\text{HNO}_3) = 1,0 \text{ M}$



Сурет 3 – Айнымалы токпен поляризациялаганда i_a/i_k токтары арақатысының висмуттың еруінің ТШ-ына әсері: $i_k=100 A/m^2$; $\tau = 30$ мин; $C(HNO_3) = 1,0 M$

Сонымен, азот қышқылды ортада симметриялы емес айнымалы токпен поляризацияланған висмут электродының еруіне анодтық және катодтық жартылай периодтардың елеулі әсер ететіндігі анықталды. Анодтық және катодтық жартылай периодтардағы ток мәнінің өсуі висмут электродының еруінің ток бойынша шығымының төмендеуіне әкелетіндігі көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Михайловский Ю.Н. Электрохимический механизм коррозии металлов под действием переменного тока // Журнал физ. химии. – 1963. – Т. 37, № 1. С. 132-137.
- [2] Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплава на основе свинца. – Алма-Ата: Наука Каз ССР, 1978. – 256 с.
- [3] Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. АН УССР Института общей и неорганической химии. Киев: Наукова думка, 1989, 169 с.
- [4] Костин Н.А., Кублановский В.С. Оптимизация параметров анодного тока при нестационарном электролизе // Докл. АН УССР. – 1982. – №11. – С. 48-52.
- [5] Баешов А.Б., Букетов Г.К., Рустембеков К.Т. Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током //Сб. «Термодинамика и кинетика технологических процессов». Караганда: КарГУ, 1992. С. 66.
- [6] Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 70 с.
- [7] Диденко А.Н., Лебедев В.А., Образцов С.В. и др. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока //Интенсификация электрохимических процессов в гидрометаллургии: сб. науч. тр. / отв. ред. А.П. Томилев. – М.: Наука, 1988. – С. 189-195.
- [8] Баешов А.Б., Абжалов Б.С., Мамырбекова А.К., Баешова А.Қ. Азот қышқылы ерітіндісінде висмут электродының өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті// ҚР ҰҒА Хабаршысы. – Алматы: 2005. №4. - 57-60 б.
- [9] Абжалов Б.С., Баешов А.Б., Мамырбекова А.К. Поведение висмута в серноокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2004. – № 1(33). – С. 91-94.
- [10] Баешов А.Б., Джунусбеков М.М. и др. Исследование растворения хрома в водных растворах при поляризации несимметричным переменным током //Промышленность Казахстана. – 2001. – №1(4) – С. 113-116.
- [11] Абжалов Б.С., Баешов А.Б., Жұмаділлаева С.А., Алыпбекова М.О. Висмуттың еруін күкірт қышқылының сулы ерітінділерінде симметриялы емес айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттеу //ҚР ҰҒА Хабарлары. – 2015. – №1. 15-18 б.
- [12] Гамбург И.Д., Молодов А.И. Исследование кинетики быстрой первой стадии ионизации висмута импульсным гальваностатическим методом с реверсированием тока // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 9. – С. 1203-1207.
- [13] Lovresek V., Mekjavic I. Bismuth recovery of Oroya. The annual Meeting of the ALME // Electrochim acta. – 1969. – № 14. – Р. 301.
- [14] Городецкий В.В., Аленина А.Г., Лосев В.В. Механизм разряда-ионизации висмутового электрода // Электрохимия. – 1969. – Т. 5. – С. 227.
- [15] Кузнецов Ю.И., Респетников С.Ю. Анионная активация висмута в водных растворах // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 1. – С. 64-68.
- [16] Копистко О.А., Грушина Н.В. Электродные процессы на твердом висмуте в концентрированных серноокислых растворах. – М., 1984. – С. 84-87. – Деп. в ВИНТИИ 12.07.84, № 49.
- [17] Козин Л.Ф., Копистко О.А. Кинетика и механизм разряда и ионизации висмута в концентрированной серной кислоте // Укр. хим. журн. – 1984. – Т. 50, № 5. – С. 501-506.
- [18] Даушева М.Р., Сонгина О.А. Поведение суспензий труднорастворимых веществ на электродах // Успехи химии. – 1973. – Т. 22. – С. 323-341.
- [19] Грама И.Д., Ватаман И.И. Электровосстановление висмута (III) из хлоридных растворов хинолина // Электрохимия. – 1984. – Т. 20, № 2. – С. 229-232.

[20] Копистко О.А., Грушина Н.В., Чесноков А.П. Двухимпульсный гальваностатический метод в исследовании кинетики электродных реакций висмута на твердом висмутовом электроде в хлоридных растворах // Вестник АН Казахской ССР. – 1983. – № 11. – С. 17-25.

REFERENCES

- [1] Mikhaylovsky Yu.N. Electrochemical the mechanism of corrosion of metals under the influence of alternating current//The Journal Physical Chemistry, 1963. T. 37, No. 1. P. 132-137.
- [2] Dunayev Yu.D. Insoluble anodes from an alloy on the basis of lead. – Alma-Ata: Science Kaz SSR, 1978. P. 256.
- [3] Kostin N.A., Kublanovsky V.S., Zabludovsky V.A. The Pulse electrolysis. AN USSR Institute general and inorganic chemistry. The Kiev: Naukova dumka, 1989, 169 s.
- [4] Kostin N.A., Kublanovskiy V.S. The Optimization parameter anode current at a stationary electrolysis. Reports AS USSR. 1982. 11. P. 48-52.
- [5] Bayeshov A.B., Bucketov G.K., Rustembekov K.T. Electrochemical behaviour of titanium at polarizations by alternating current //Sb. "Thermodynamics and kinetics of the technological processes".Karaganda: KarGU, 1992. P. 66.
- [6] Shulgin L.P. Electrochemical processes on alternating current. L.: Science, 1974. 70 P.
- [7] Didenko A.N., Lebedev V.A., Obrazcov S.V. and others. Intensivical Electrochemical of the processes on base of asymmetrical alternating current. Intensivical Electrochemical of the processes in hydrametallurgy: sb. science. tr. A.P. Tomilov. M.: Science, 1988. P. 189-195.
- [8] Bayeshov A.B., Abzhalov B.S., Mamyrbekova A.K., Bayeshova A.K. Electrochemical behaviour bismuth electrode at polarization by alternating current by industrial frequency in solution of the nitric acid// Herald NSA RK. Almaty: 2005. №4.P.57-60.
- [9] Abzhalov B.S., Bayeshov A.B., Mamyrbekova A.K. The Behaviour of bismuth in sulfuric solution at polarizations by industrial alternating current. Herald KazNU. Ser. him. 2004. 1(33), P. 91-94.
- [10] Bayeshov A.B., Dzhunusbekov M.M. and others Study of the dissolution of chromium in water solution at polarizations by asymmetrical alternating current. Industry Kazakhstan. 2001. 1(4), P. 113-116.
- [11] Abzhalov B.S., Bayeshov A.B., Dzhumadullayeva S.A., Altynbekova M.O. Research of dissolution of bismuth in water solutions of sulfuric acid at polarizatsy asymmetric alternating current//News of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. 2015. №1, P. 15-18.
- [12] Hamburg I.D., Molodov A.I. Research of kinetics of a fast first stage of ionization of bismuth by a pulse galvanostatic method with a current reversal//Electrochemistry, 1991, T. 27, № 9, P. 1203-1207.
- [13] Lovrecek B., Mekjavic I. Bismuth recovery of Oroya. The annual Meeting of the ALME // Electrochim acta. – 1969. – № 14. – P. 301.
- [14] Gorodetsky V. V., Alenina A.G., Losev V. V. Mekhanizm of the category ionization of a bismuthic electrode//Electrochemistry. 1969, T. 5, P. 227.
- [15] Kuznetsov Yu.I., Reshetnikov S.Yu. Anionnaya activation of bismuth in water solutions//Electrochemistry. 1991, T. 27, №1, P. 64-68.
- [16] Kopistko O. A., Grushina N. V. Electrode processes on solid bismuth in the concentrated sulfate solutions. – M., 1984, P. 84-87. – Depp. in VINITI 12.07.84, №. 49.
- [17] Kozin L.F., Kopistko O. A. Kinetika and the mechanism of the category and ionization of bismuth in the concentrated sulfuric acid//Ukr. Chemical Journal, 1984, T. 50, №5, P. 501-506.
- [18] Dausheva M.R., Songina O. A. Behavior of suspensions of almost insoluble substances on electrodes//Achievements of chemistry, 1973. T. 22, P. 323-341.
- [19] Grama I.D., Vataman I.I. Bismuth electrorestoration (III) from chloride solutions of quinoline//Electrochemistry, 1984. T. 20, №2, P. 229-232.
- [20] Kopistko O. A., Grushina N.V., Chesnokov A.P. A two-pulse galvanostatic method in research of kinetics of electrode reactions of bismuth on a firm bismuthic electrode in chloride solutions//the AN Bulletin Kazakh the SSR, 1983. №11, P. 17-25.

РАСТВОРЕНИЕ ВИСМУТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНЫМ ТОКОМ

Б.С. Абжалов¹, А.Б. Баешов², С.А. Джумадуллаева¹, М.О. Алтынбекова¹, Р.Т. Абдивалиев¹, У.А. Абдувалиева²

¹Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави;

²АО «Институт органического катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: висмут, несимметричный переменный ток, поляризация, электролиз.

Аннотация. Целью работы явилось исследование электрохимического поведения висмута в водных растворах азотной кислоты при поляризации несимметричным переменным током. Исследования проводились с помощью специально изготовленного устройства, позволяющего регулировать соотношение амплитуд анодного и катодного полупериодов переменного тока. В работе изучено электрохимическое растворение висмута в водном растворе азотной кислоты при поляризации несимметричным переменным током. Рассмотрено влияние анодных и катодных составляющих на электрорастворение металла. Показано, что анодные и катодные полупериоды переменного тока оказывают значительное влияние на выход по току растворения висмутового электрода. Установлено, что висмутовый электрод растворяется, образуя ионы Вi (III). Определено, что когда соотношение амплитуд анодного и катодного полупериодов (i_k/i_a) равно 0,2, то выход по току растворения висмута достигает максимального значения и составляет 53,7 %, а при соотношении i_k/i_a равной 1 – 1,6 %.

Поступила 23.05.2016 г.