

А. Б. БАЕШОВ, Г. Ж. КОЙШИЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА-БРОНЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ АСИММЕТРИЧНЫМИ И ИМПУЛЬСНЫМИ ТОКАМИ

Изучено электрохимическое окисление сплава-бронзы при поляризации нестационарными токами в водных растворах солей и кислот. Показано, что на растворение сплава существенно влияет соотношение величин токов анодного и катодного полупериодов.

Применение различных форм переменного тока при изучении кинетики электродных процессов позволяет глубже понять механизм протекающих реакций. О возможности использования импульсного, симметрично-синусоидального и других форм переменного тока в целях воздействия на электродные процессы, протекающие в жидких и водно-дисперсных системах, знали давно [1—6]. Переменный ток применяется, например, для электрохимической обработки и осаждения металлов, полирования, особенно в исследовательских целях.

Имеется много работ, посвященных особенностям протекания некоторых кинетических процессов в сильных и слабых электролитах под действием переменного тока [7—10].

В данной работе рассматривается влияние величин соотношения анодного и катодного полупериодов на электрохимическое растворение бронзового электрода при поляризации нестационарными (асимметричным, импульсным) токами в водных растворах кислот и солей в целях выяснения особенностей механизма растворения бронзы.

Для получения нестационарных токов нами использовалась специальная установка (рис. 1), которая состоит из двух диодов (D_1 , D_2) и переменных резисторов (R_1 , R_2) (R_3 – постоянное

сопротивление), позволяющих плавно изменять симметрию переменного тока относительно одного из полупериодов, двух амперметров и осциллографа, контролирующих силу тока в процессе электролиза в катодном и анодном полупериодах, и электролизера.

Эксперименты проводили при комнатной температуре в электролизере объемом 50 мл без разделения электродных пространств. Площадь рабочей поверхности бронзового электрода и графитового стержня составляла $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Рабочие электролиты с оптимальной концентрацией для каждой среды готовили из аналитически чистых реагентов: HCl , H_2SO_4 , NaCl , Na_2SO_4 и KOH .

Поляризацию электродов проводили импульсным, синусоидально симметричным и несимметричным токами частотой 50 Гц. В один из полупериодов плотность тока поддерживали постоянной 1000 A/m^2 , а в другой – варьировали от 0 до 1000 A/m^2 . После электролиза электролит анализировали на ионы меди (одно- или двухвалентные, в зависимости от состава электролита) и олова (II) объемным титrimетрическим методом и по изменению веса рабочего электрода [11, 12]. Интенсивность растворения бронзы оценивали по выходу по току (ВТ), рассчитанному на анодный полупериод переменного тока.

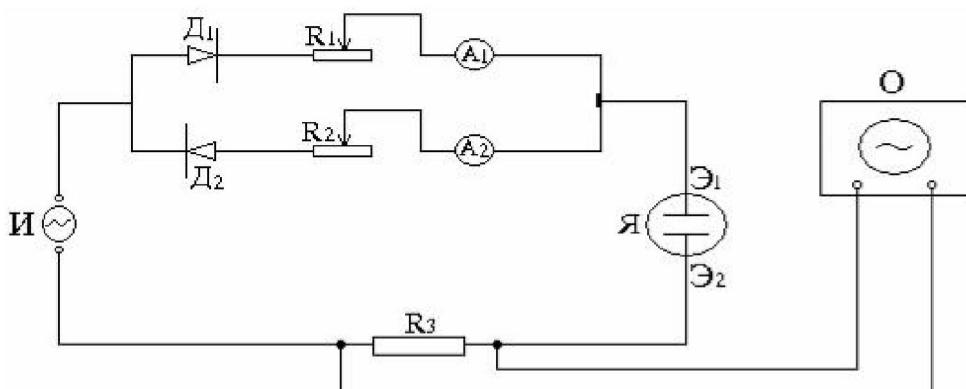


Рис. 1. Схема установки для преобразования промышленного симметричного переменного тока в импульсный и асимметричный: D_1 и D_2 – диоды; R_1 и R_2 – резисторы; R_3 – постоянное сопротивление; A_1 и A_2 – амперметры; \mathcal{E}_1 – бронзовый электрод и \mathcal{E}_2 – графитовый стержень; \mathcal{Y} – электролитическая ячейка; O – осциллограф; I – источник переменного тока

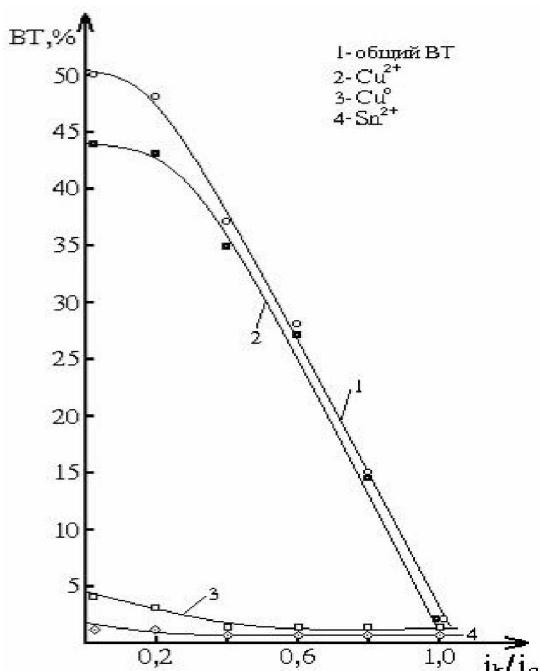


Рис. 2. Влияние соотношения величины амплитуд катодного и анодного полупериодов (i_k/i_a) на выход по току растворения бронзы при поляризации нестационарными токами: $i_k = 0-1000 \text{ A/m}^2$, $i_a = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ M}$, $\tau = 0,5 \text{ ч}$, $t = 20^\circ\text{C}$

На рис. 2 представлена зависимость влияния амплитуды катодного полупериода на выход по току растворения сплава при поляризации нестационарными токами в 2 М растворе H_2SO_4 . Величина тока анодного полупериода во всех опытах поддерживалась постоянной, силу тока в катодном полупериоде варьировали от 0 до 1000 A/m^2 . Условие $i_k/i_a = 0$ означает, что ток является анодно-импульсным, т.е. протекает только

анодный процесс, а катодный полупериод отсутствует. При $i_k/i_a = 1$ получаем симметричную форму переменного тока.

Как показывает полученная зависимость, при увеличении тока катодного полупериода в растворе серной кислоты выход по току растворения сплава с образованием ионов меди и олова уменьшается. Если при анодном импульсном токе ВТ растворения всей бронзы равнялся 50%, то при постепенном переходе к симметричному переменному току при $i_k/i_a = 1$ ВТ убывает и достигает 2,5–3,0%. Следует отметить, что в процессе электролиза образуются порошки меди. Это, по-видимому, связано с протеканием реакции диспропорционирования ионов одновалентной меди.

Снижение ВТ растворения бронзы при постепенном увеличении силы тока в катодном полупериоде вызвано соответствующим незначительным падением величины тока в анодном полупериоде [1]. Можно предполагать, что уменьшение также связано с увеличением скорости обратного восстановления образовавшихся ионов в анодном полупериоде.

На рис. 3 показано влияние изменения величины амплитуды тока анодного полупериода на выход по току растворения сплава при поляризации нестационарными токами. Как видно, изменение величины тока анодного полупериода значительно сказывается на процессе растворения бронзы. В данном исследовании величина плотности тока катодного полупериода поддерживалась постоянной, равной 1000 A/m^2 , а в анодном полупериоде плотность тока менялась в интервале от 0 до 1000 A/m^2 . В сернокислом растворе

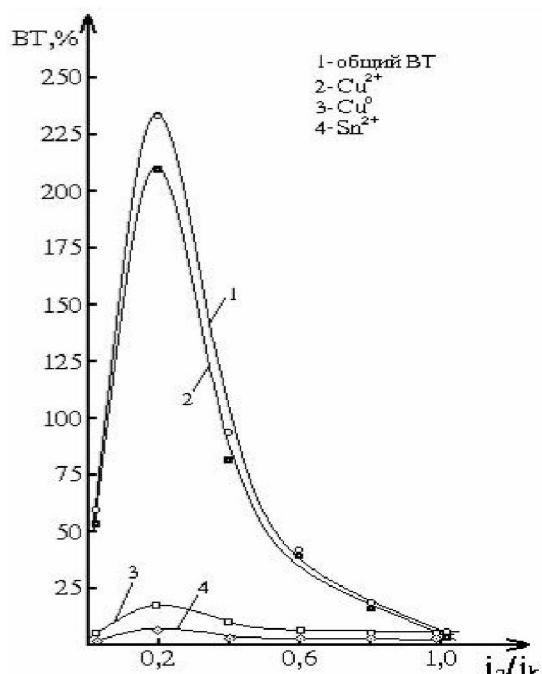


Рис. 3. Влияние соотношения величины амплитуд анодного и катодного полупериодов (i_a/i_k) на выход по току растворения бронзы при поляризации нестационарными токами: $i_a = 0-1000 \text{ A/m}^2$, $i_k = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ M}$, $\tau = 0,5 \text{ ч}$, $t = 20^\circ\text{C}$

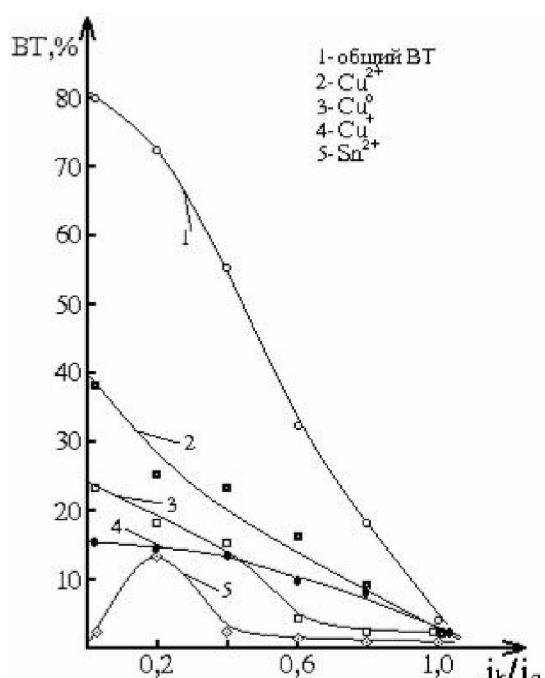


Рис. 4. Влияние соотношения величины амплитуд катодного и анодного полупериодов (i_k/i_a) на выход по току растворения бронзы при поляризации нестационарными токами: $i_k = 0-1000 \text{ A/m}^2$, $i_a = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{HCl}] = 2 \text{ M}$, $\tau = 0,5 \text{ ч}$, $t = 20^\circ\text{C}$

с постепенным увеличением величины амплитуды анодного полупериода сначала кажущийся выход по току растворения всего бронзового электрода резко возрастает и при соотношении $i_a/i_k=0,2$ достигает 223,2%. При дальнейшем увеличении тока анодного полупериода выход по току снижается и при симметричном переменном токе ВТ равняется 3%. Результаты исследований позволяют предполагать, что кажущийся выход по току растворения сплава, превышающий 100%, связан с протеканием реакций диспропорционирования:



Сложный характер зависимости ВТ - i_k/i_a , проявляющийся в прохождении кривой через ярко выраженный максимум, наблюдался ранее авторами [13] для олова при $i_k/i_a = 0,45$ и для свинца при $i_k/i_a = 0,72$.

Как и в случае сернокислого раствора, нами получен аналогичный ход кривой зависимости ВТ - i_k/i_a в 2M растворе соляной кислоты. Как видно, кривая проявляет ниспадающий характер при увеличении катодной составляющей. Расчетные значения общего ВТ растворения бронзы при

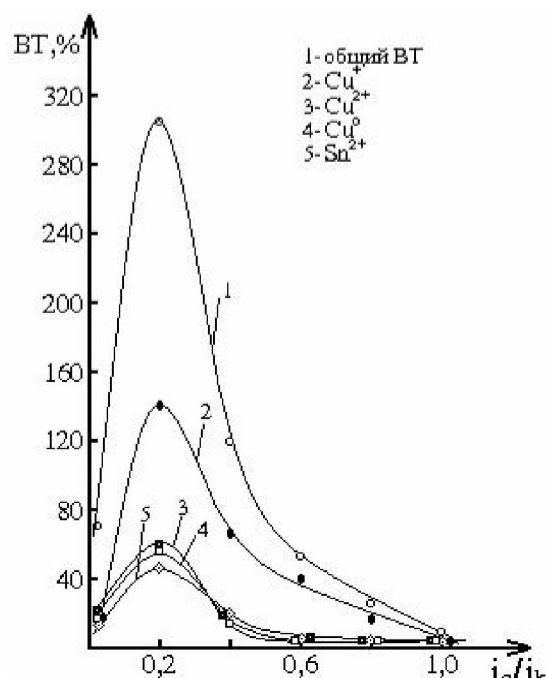


Рис. 5. Влияние соотношения величины амплитуд анодного и катодного полупериодов (i_a/i_k) на выход по току растворения бронзы при поляризации нестационарными токами: $i_a = 0-1000 \text{ A/m}^2$, $i_k = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{HCl}] = 2 \text{ M}$, $\tau = 0,5 \text{ ч}$, $t = 20^\circ\text{C}$

этом составляют 80%. Общее снижение выхода по току при увеличении амплитуды величин катодного тока объясняется снижением эффективной плотности тока в анодном полупериоде.

Нельзя не отметить, как и в случае с сернокислым раствором, что с увеличением амплитуды анодного полупериода в растворе соляной кислоты (рис. 5) кажущийся выход по току растворения сплава значительно превышает 100% при $i_k/i_a=0,2$. Это, видимо, также связано с протеканием реакции (1).

Следует отметить, что во всех опытах с серно- и солянокислым раствором при растворении сплава выделяется металлическая медь в виде порошка и бронзовый электрод покрывается черной оксидной пленкой, который в процессе электролиза осыпается хлопьями.

Данный режим ($i_k/i_a=0,2$) в серно- и солянокислых растворах можно выгодно использовать для эффективного растворения металла, так как затраты электричества в этом случае незначительны.

На рис. 6 представлена зависимость, где рассмотрено влияние величины катодной составляющей тока на ВТ растворения сплава – бронзы в 2М растворе сульфата натрия.

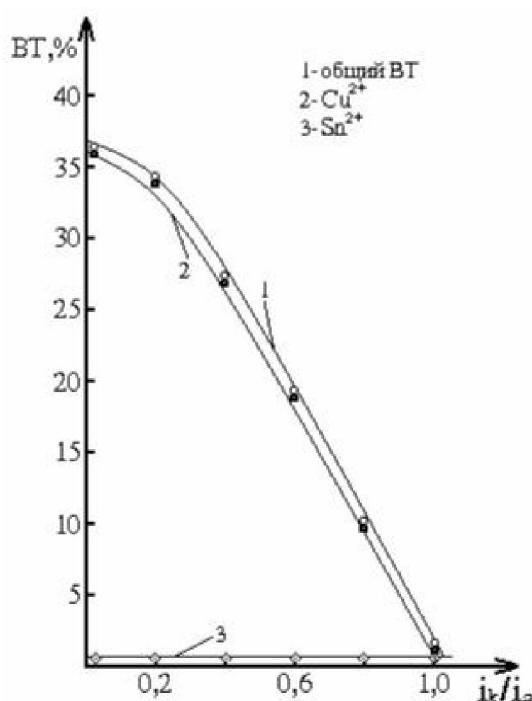


Рис. 6. Влияние соотношения величины амплитуд катодного и анодного полупериодов (i_k/i_a) на выход по току растворения бронзы при поляризации нестационарными токами: $i_k = 0-1000 \text{ A/m}^2$, $i_a = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ M}$, $\tau = 0,5 \text{ ч}$, $t = 20^\circ\text{C}$

В данном исследовании выход по току при анодно-импульсном токе (анодный полупериод) составляет 36%. Бронза при этом растворяется с образованием ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Sn}(\text{II})$. Постепенное увеличение обратного катодного полупериода приводит к снижению общего ВТ растворения бронзы и ВТ образования ионов меди (II). При форме поляризующего тока, равной симметричной (при соотношении $i_k/i_a=1$), общий ВТ растворения бронзы имеет наименьшее значение 1,5%. Можно предполагать, что уменьшение ВТ связано с увеличением скорости обратного восстановления образовавшихся оксидов в катодном полупериоде.

Постепенное увеличение амплитуд катодного полупериода практически не влияет на выход по току образования ионов олова (II).

Аналогичный ход кривой зависимости ВТ - i_k/i_a , но с большими значениями ВТ отчетливо проявляется в растворе хлорида натрия (рис. 7). Действие ионов Cl^- , как в кислой (см. рис. 4, 5), так и в нейтральной среде положительно сказывается на процессе растворения сплава. Максимальное значение общего ВТ растворения бронзы при анодном импульсном токе равно 68%.

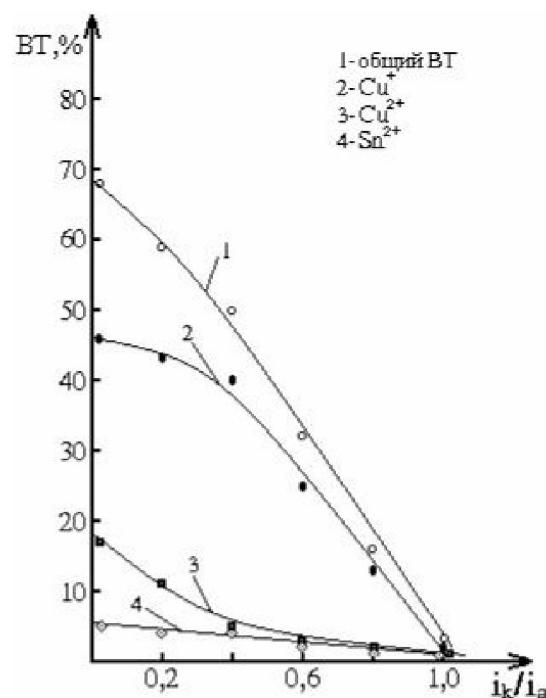


Рис. 7. Влияние соотношения величины амплитуд катодного и анодного полупериодов (i_k/i_a) на выход по току растворения бронзы при поляризации нестационарными токами: $i_k = 0-1000 \text{ A/m}^2$, $i_a = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{NaCl}] = 2,5 \text{ M}$, $\tau = 0,25 \text{ ч}$, $t = 20^\circ\text{C}$

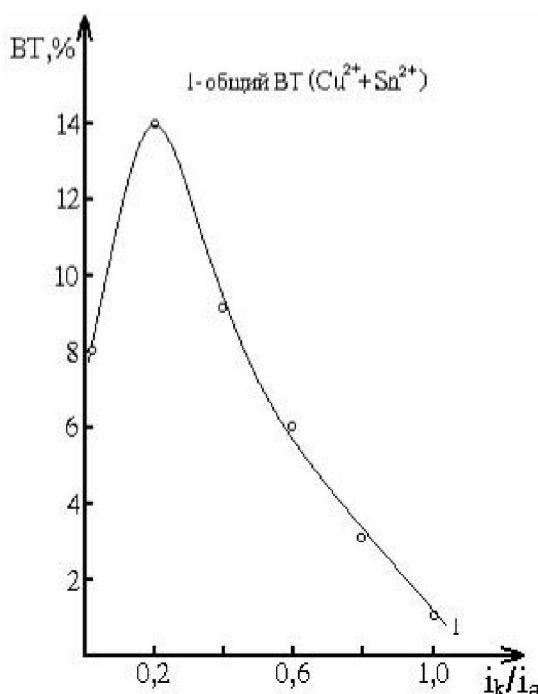


Рис. 8. Влияние соотношения величины амплитуд катодного и анодного полупериодов (i_k/i_a) на выход по току растворения бронзы при поляризации нестационарными токами: $i_k = 0-1000 \text{ A/m}^2$, $i_a = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{KOH}] = 6 \text{ M}$, $\tau = 0,25 \text{ ч}$, $t = 20^\circ\text{C}$

На рис. 8 и 9 представлены результаты изучения влияния соотношения величины амплитуды тока катодно-анодного полупериода на выход по току и скорость растворения бронзы при поляризации нестационарными токами в растворе гидроксида калия.

При этом кривая зависимости общего выхода по току растворения сплава и скорости растворения бронзы с увеличением плотности тока в катодном полупериоде проходит через максимум и при $i_k/i_a = 0,2$ ВТ равняется 14%. При дальнейшем переходе к симметричному переменному току скорость растворения идет к снижению и ВТ имеет значение 0,5%.

Необходимо отметить, что изменение величины амплитуды тока анодного полупериода ($i_a = 0-1000 \text{ A/m}^2$, $i_k = 1000 \text{ A/m}^2$) при поляризации нестационарными токами в растворах сульфата и хлорида натрия, а также в растворе гидроксида калия не влияет на выход по току растворения бронзы. Только при $-i_a/i_k = 1$, т.е. когда процесс достигает симметричного переменного тока, происходит растворение бронзы, где резуль-

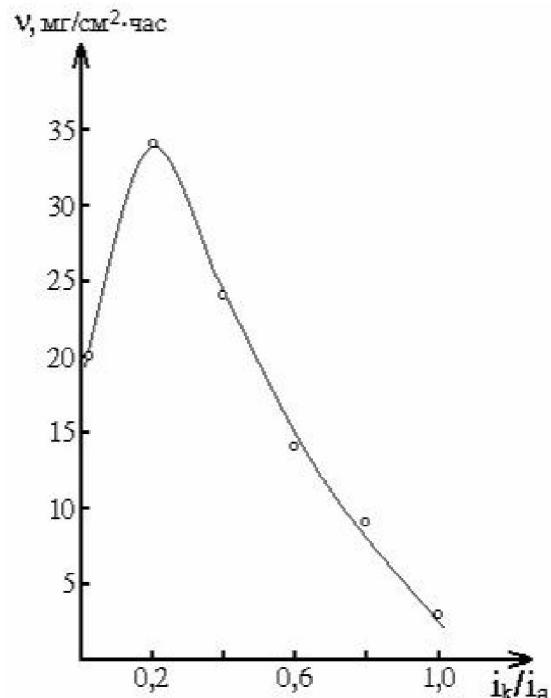


Рис. 9. Влияние соотношения величины амплитуд катодного и анодного полупериодов (i_k/i_a) на скорость растворения бронзы при поляризации нестационарными токами: $i_k = 0-1000 \text{ A/m}^2$, $i_a = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{KOH}] = 6 \text{ M}$, $\tau = 0,25 \text{ ч}$, $t = 20^\circ\text{C}$

таты выхода по току растворения сплава аналогичны случаю $i_k/i_a = 1$.

Таким образом, нами впервые исследовано электрохимическое окисление бронзы при поляризации импульсными, асимметричными и симметричными токами и установлено, что на растворение сплава существенно влияет соотношение величин токов анодного и катодного полупериодов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка, 1989. 169 с.
2. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. Л.: Наука, 1974. 70 с.
3. Костин Ж.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка, 1989. 167 с.
4. Трафов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.
5. Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамтиев В.А. Нестационарный электролиз. Волгоград, 1972. 160 с.
6. Диденко А.Н., Лебедев В.А., Образцов С.В. и др. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока // Интенсификация электрохимических процессов в гидрометаллургии. М.: Наука, 1988. С. 94-118.

7. Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. Алма-Ата: Наука, 1990. 107 с.

8. Баешов А.Б., Букетов Г.К., Рустембеков К.Т. Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током // Термодинамика и кинетика технологических процессов. Караганда: КарГУ, 1992. С. 66.

9. Баешов А., Джусупбеков М., Баешова А., Жарменов А. Исследование растворения хрома в водных растворах при поляризации несимметричным переменным током // Пром. Казахстана. 2001. №1. С. 113-116.

10. Баешов А.Б., Тулешова Э.Ж., Баешова А.К. Электрохимическое поведение серебра при поляризации несимметричным током в кислых растворах // Материалы международной научно-практической конференции «Современные проблемы органического синтеза, электрохимии и катализа», посвященной 80-летию проф. И. В. Кирилюса. Караганда: Изд-во КРУ, 2006. 376 с.

11. Алексеев В.Н. Количественный анализ. 4-е изд. М., 1972. С. 395-409.

12. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому синтезу. З-е изд. М., 1966. С. 332.

13. Семченко Д.П., Кудрявцев Ю.Д., Загубоцкий В.И. / / Тр. Новочеркасского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. Орджоникидзе. Новочеркассы, 1974. Т. 297. С. 64-68.