

УДК: 541.13.669.35'6

Г. Ж. КОЙШИЕВА, А. Б. БАЕШОВ, Г. Н. ЖЫЛЫСБАЕВА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ БРОНЗЫ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Исследовано электрохимическое растворение бронзового электрода при поляризации переменным током в растворе хлорида аммония. Эксперименты проводились по методике рационального математического планирования. Установлено, что в зависимости от условий электролиза основными продуктами растворения сплава являются Cu(I), Cu(II) и Sn(II).

При исследовании физико-химических процессов приходится одновременно рассматривать влияние многих факторов. Быстрое и успешное решение таких задач возможно при оптимальной организации эксперимента, внедрении математических методов в эксперимент. Обоснование и использование этих методов известны по многим работам [1–4]. Основное преимущество таких методов состоит в сокращении числа опытов (почти в 10 раз и более), повышении эффективности инженерных исследований. Планирование эксперимента может с успехом применяться при изучении процессов коррозии, электролиза, очистки сточных вод, при подборе многокомпонентных материалов и т.д. Рассмотрим основные принципы использования методики математического планирования эксперимента на примере электрохимического растворения сплава – бронзы в нейтральной среде при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц.

Эксперименты проводили в электролизере объемом 50 мл в водном растворе солей хлорида аммония без разделения электродных пространств. Растворение электрода рассчитывали по убыли веса электрода и по концентрации Cu(I), Cu(II) и Sn(II) ионов в растворе после электролиза. Количественный анализ продуктов электролиза проводили объемным титриметрическим методом [5, 6]. В качестве источника переменного тока использовали установку марки В-24. Для получения переменного тока различной частоты использовали звуковой генератор ГЗМ.

Электрохимическое растворение бронзы исследовалось по методике рационального планирования эксперимента с помощью матриц и уравнения Протодьяконова [3].

Структура матрицы такова, что при проведении всех экспериментов каждый уровень любого фактора встречается один раз с каждым уровнем всех остальных факторов, тем самым проводится 25 опытов шестифакторного эксперимента на пяти уровнях. Этим обеспечивается усреднение действия любого фактора, что достигается при бесконечно большом числе экспериментов со случайной вариацией факторов. В табл. 1 приведены изучаемые факторы и их уровни при процессе электрохимического растворения бронзы при поляризации переменным током.

Таблица 1. Уровни изучаемых факторов

Фактор	Уровень				
	1	2	3	4	5
X_1 – плотность тока на бронзовом электроде, А/м ²	200	400	600	800	1000
X_2 – плотность тока на титановом электроде, кА/м ²	20	40	60	80	100
X_3 – концентрация раствора хлорида аммония, моль/л	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
X_4 – продолжительность электролиза, ч	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25
X_5 – температура раствора, °С	20	30	40	50	60
X_6 – частота переменного тока, Гц	30	50	70	90	110

После проведения матричных экспериментов осуществлялись выборка на уровне и подбор частных зависимостей методом последовательного приближения. Далее заполнялась таблица экспериментальных значений частных функций (результат эксперимента), в которой Y_1 , Y_2 и т.д. – частные функции соответственно от факторов X_1 , X_2 и т.д.

Таблица 2. Экспериментальные значения частных функций образования ионов Cu(I), Cu(II), Sn(II) и общего растворения бронзы

Функция	Уровень					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
Cu(I)						
Y_1	16,8	16,4	16,9	14,8	13,6	15,7
Y_2	8,2	16,8	20,2	17,9	15,3	15,6
Y_3	17,5	21,4	18,2	11,4	10,1	15,7
Y_4	19,3	22,2	13,7	12,6	10,6	15,6
Y_5	8,5	17,1	20,6	17,2	15,1	15,7
Y_6	11,2	20,9	19,7	12,2	11,5	15,1
Cu(II)						
Y_1	52,6	33,6	27,6	25,6	22,8	32,4
Y_2	40,5	36,1	31,2	30,7	28,8	33,4
Y_3	48,6	37,7	33,5	28,5	19,06	33,4
Y_4	62,5	30,9	26,8	25,6	21,5	33,4
Y_5	30,7	36,3	44,9	28,9	26,5	33,4
Y_6	43,6	46,6	36,2	20,1	20,7	33,4
Sn(II)						
Y_1	8,7	5,2	3,9	5,4	4	5,4
Y_2	1,7	4,06	4,6	8,1	8,5	5,3
Y_3	2,7	6,1	8,2	5,08	5,1	5,4
Y_4	7,7	5,5	5,5	4,9	3,4	5,4
Y_5	4,4	8,3	5,6	5,2	3,4	5,3
Y_6	6,1	8,5	6,3	3,7	2,5	5,4
Общее растворение бронзы						
Y_1	78,1	55,2	49,9	44,4	40,3	53,5
Y_2	50,4	57	56	56,7	52,6	54,5
Y_3	68,8	65,2	57,7	47,2	34,3	54,6
Y_4	89,5	58,6	46	43,1	35,5	54,5
Y_5	43,6	61,7	71,1	51,3	47,2	54,5
Y_6	60,9	76	52,1	36	34,7	52

Исходя из результатов матричных экспериментов (табл. 2) строятся графики (см. рисунок, а–е).

На следующем этапе необходимо правильно подобрать эмпирическую формулу для описания точечных данных. В основе подбора лежит метод наименьших квадратов. В нашем случае используются уравнения

прямой линии

$$Y = Y_1 + \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} \cdot (X - X_1), \quad (1)$$

параболы

$$Y = Y_1 + \frac{Y_2 - Y_1}{(X_2 - X_1)^2} \cdot (X - X_1)^2. \quad (2)$$

После подбора всех частных зависимостей сводим расчетные их значения при матричных уровнях в табл. 3.

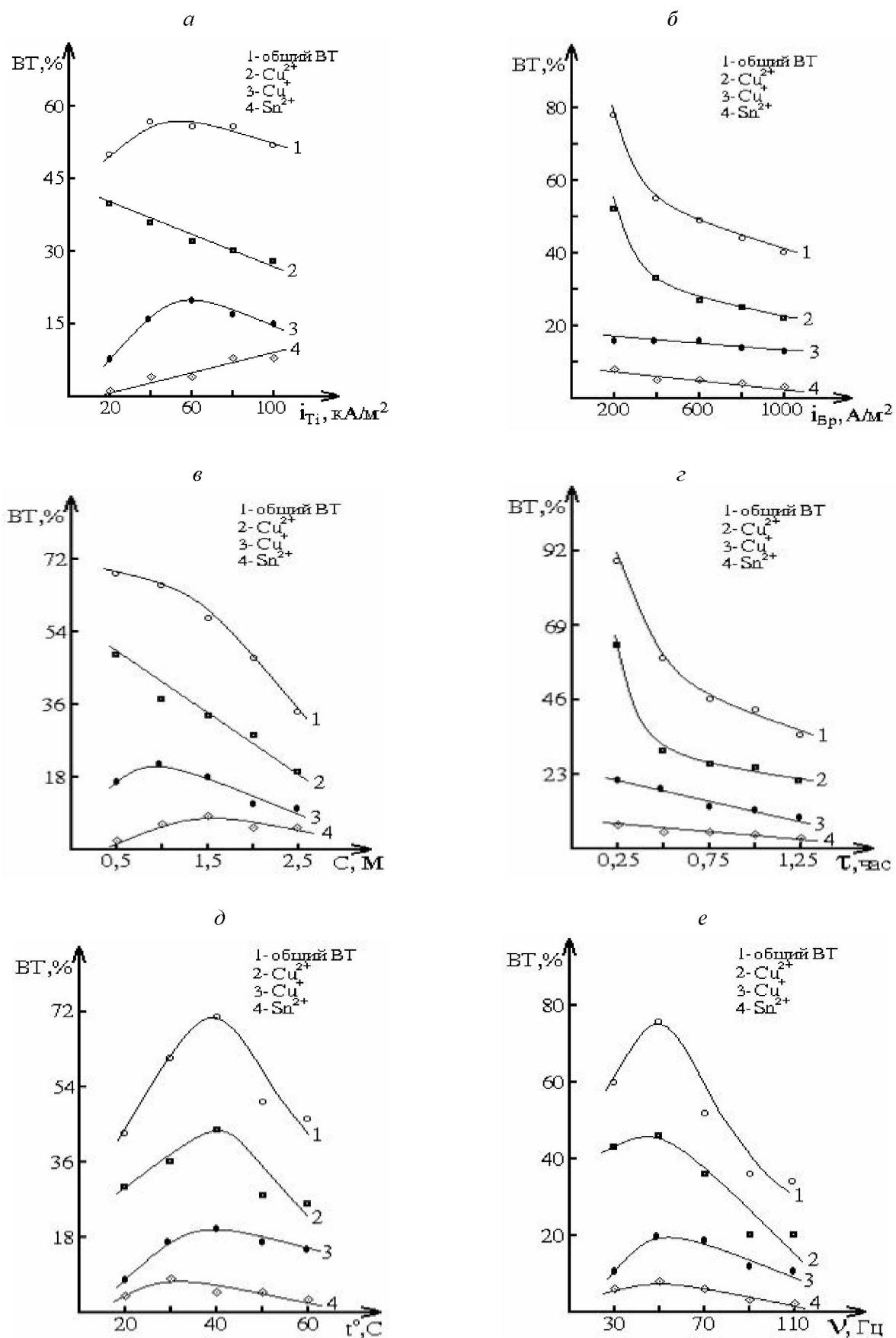


Таблица 3. Расчетные значения частных функций

Функция	Уровень					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
$Y_1 = 65,5 - 0,00006 \cdot (X_1 - 300)^2$	64,9	64,9	60,1	50,5	36,1	55,3
$Y_2 = 56 - 0,002 \cdot (X_2 - 60)^2$	52,8	55,2	56	55,2	52,8	54,4
$Y_3 = 68,8 - 9,1 \cdot (X_3 - 0,5)^2$	68,8	66,5	59,7	48,3	32,4	55,1
$Y_4 = 74 - 61,6 \cdot (X_4 - 0,38)^2$	72,8	73,2	65,6	51	28	58,1
$Y_5 = 68,9 - 0,005 \cdot (X_5 - 40)^2$	48,9	63,9	68,9	63,9	48,9	58,9
$Y_6 = 68,5 - 0,007 \cdot (X_6 - 40)^2$	67,8	67,8	62,2	51	34,2	56,6

По теории вероятностей изучаемые факторы подразделяются на значимые и незначимые, которые можно установить коэффициентом нелинейной множественной корреляции:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(N-1) \sum_{i=1}^N (Y_i - Y_T)^2}{(N-K-1) \sum_{i=1}^N (Y_i - Y_{cp})^2}}, \quad (3)$$

$$t_R = \frac{R \sqrt{N-K-1}}{1-R^2} f_2, \quad (4)$$

где N – число описываемых точек; K – число действующих факторов; Y_i – экспериментальный результат; Y_T – теоретический (расчетный) результат; Y_{cp} – среднее экспериментальное значение.

Результаты расчета коэффициента корреляции и его значимости по данным табл. 2 и 3 приведены в табл. 4.

Таблица 4. Коэффициент корреляции и его значимость для частных функций

Функция	R	t _R	Значимость функции
Y_1	0,7	2,4>2	Значима
Y_2	0,7	2,4>2	«
Y_3	0,9	7,5>2	«
Y_4	0,7	2,4>2	«
Y_5	0,7	2,4>2	«
Y_6	0,7	2,4>2	«

Как видим, все частные зависимости оказались значимыми, т.е. больше 2.

Для описания статистических многофакторных зависимостей В. П. Малышев [2] рекомендует использовать обобщенное уравнение Протодьяконова:

$$Y_P = \frac{\prod_{i=1}^n Y_i}{Y_{cp}^{n-1}}. \quad (5)$$

Необходимо проверить это уравнение, сравнив результаты вычислений с экспериментальными данными. Для этого из табл. 3 подставляем в уравнение такие значения частных функций, которые соответствуют условиям проведения каждого из 25 матричных экспериментов.

Тогда

$$Y_n = \frac{\left[65,5 - 0,00006 \cdot (x_1 - 300)^2 \right] \cdot \left[56 - 0,002 \cdot (x_2 - 60)^2 \right] \cdot \left[68,8 - 9,1 \cdot (x_3 - 0,5)^2 \right]}{54,5^5 \cdot \left[74 - 61,6 \cdot (x_4 - 0,38)^2 \right] \cdot \left[68,9 - 0,005 \cdot (x_5 - 40)^2 \right] \cdot \left[68,5 - 0,007 \cdot (x_6 - 40)^2 \right]}.$$

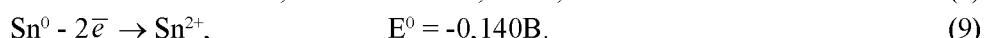
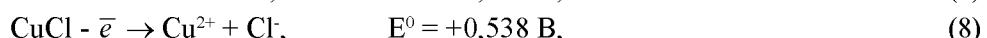
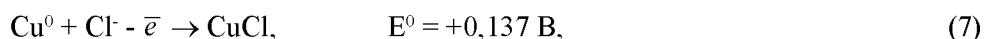
На основании их находим коэффициент корреляции при $N=25$ и $K=6$. Он равен 0,98, и значимость $t_R=102,5>2$, что указывает на адекватность обобщенного уравнения. Ошибка уравнения вычисляется по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - Y_T)^2}{N - K - 1}}. \quad (6)$$

В нашем примере она составила 5,1 абс.%.

По полученным данным электрохимического растворения сплава установлены оптимальные условия: плотность тока на бронзовом электроде – 200 А/м², плотность тока на титановом электроде – 60 кА/м², концентрация раствора хлорида аммония – 0,75–1,5 моль/л, продолжительность электролиза – 0,25 ч, температура раствора – 40 °С, частота тока – 50 Гц. При этих условиях выход по току растворения бронзы составляет 89,5%.

Как показали результаты экспериментов, при поляризации переменным током наблюдается растворение бронзы в результате ее окисления в анодном полупериоде с образованием ионов Cu(I), Cu(II) и Sn(II):



Известно, что состав электролита влияет на поляризацию электрода и на валентность перехода металлов в раствор. В водном растворе солей хлорида аммония в анодном полупериоде бронза будет растворяться с образованием ионов Cu(I) и Cu(II). Образовавшийся CuCl плохо растворим в воде, однако в хлоридной среде происходит связывание их в комплексы.

При проведении экспериментов было исследовано влияние плотности тока на титановом электроде на выход по току растворения бронзы (см. рисунок, а). Как видно, увеличение плотности тока приводит к повышению выхода по току образования ионов Cu(I), Sn(II) и общего выхода по току растворения бронзы. Увеличение выхода по току можно объяснить следующим образом. В анодном полупериоде переменного тока на поверхности титанового электрода формируются оксидные пленки (Ti_xO_y), обладающие вентильными свойствами, которые не пропускают ток в анодном направлении в электрохимической цепи. В этот момент на втором электроде, т.е. на бронзовом, находящемся в катодном полупериоде, катодный процесс протекает с очень незначительной скоростью или вообще не протекает. В катодном полупериоде на титановом электроде протекают катодные процессы восстановления ионов водорода. В этот момент бронзовый электрод находится в анодном полупериоде и происходит его электрохимическое растворение. При этом ток через электрохимическую цепь проходит беспрепятственно.

С увеличением плотности тока на титановом электроде снижается выход по току растворения бронзы с образованием ионов меди (II). По мнению автора [7], это, по-видимому, связано с образованием более рыхлых оксидных пленок, которые обладают низкими полупроводниковыми свойствами.

Исследовано влияние плотности тока на бронзовом электроде на выход по току его растворения (см. рисунок, б). Зависимость выхода по току образования ионов Cu(I), Cu(II), Sn(II) и общий выход по току поникаются в связи с пассивацией бронзового электрода и протеканием побочных реакций. По-видимому, в катодном полупериоде на бронзе в основном протекает процесс восстановления водорода, вполне вероятно частичное восстановление присутствующих в растворе ионов меди (II) и оксида меди. Все это в целом приводит к снижению выхода по току растворения бронзы.

Зависимость выхода по току образования ионов Cu(I) и Sn(II) (см. рисунок, в) проходит через максимум при повышении концентрации раствора хлорида аммония. Рассчитанный выход по току образования ионов Cu(II) и общий ВТ растворения бронзы имеют высокие значения при низких плотностях тока, дальнейшее повышение плотности тока приводит к снижению ВТ. Последнее связано с пассивацией поверхности электрода солевыми пленками. Снижение выхода по току связано с

возникновением диффузионных ограничений вследствие насыщения приэлектродного пространства продуктами электролиза и частичной пассивацией.

Продолжительность процесса электролиза существенно влияет на выход по току растворения сплава (см. рисунок, г), снижая выход по току. При увеличении продолжительности электролиза вспомогательный титановый электрод начинает покрываться медью, что, в свою очередь, приводит к снижению выпрямляющего свойства данного металла.

Зависимость растворения сплава от температуры изучена в интервале 20–60 °C (см. рисунок, д). Полученные результаты экспериментов показывают, что с повышением температуры 30–40 °C выход по току образования ионов Cu(I), Cu(II), Sn(II) и общий выход по току растворения бронзы закономерно повышаются, а при дальнейшем повышении температуры ВТ идет к снижению. Аномальное снижение выхода по току объясняется формированием плотных, прочно связанных с поверхностью электрода оксидных пленок, которые затрудняют перенос электронов и диффузию ионов от поверхности бронзового электрода. Это явление также можно объяснить обратным восстановлением ионов металлов в катодном полупериоде, так как с повышением температуры согласно уравнению Нернста равновесный потенциал Me/Me^{n+} смещается в более положительную сторону.

Исследования влияния частоты переменного тока на ВТ (см. рисунок, е) показали, что максимальный выход по току растворения сплава наблюдается при частоте тока 50 Гц, а в дальнейшем заметно снижается. По-видимому, высокие частоты не обеспечивают необходимую длительность анодного полупериода для протекания реакции растворения. При высоких частотах ионы меди и олова, образовавшиеся в анодном полупериоде, не успевают дифундировать в глубь раствора, а в катодном полупериоде в обратном восстановлении участвуют только те ионы, которые присутствуют в диффузионном слое и имеют более положительный потенциал. Этот процесс циклически повторяется. Осцилограммы, снятые при высоких частотах, подтверждают эти предположения. Сокращение выхода по току растворения также связано с уменьшением величины средней амплитуды переменного тока при увеличении частоты тока, что ведет к снижению поляризации электролов в каждом полупериоде.

Таким образом, нами впервые исследовано электрохимическое поведение бронзового электрода при поляризации переменным током по методике рационального планирования эксперимента с помощью матриц и уравнения Протодьяконова. Установлены влияния основных параметров – плотности токов на титановом и бронзовом электродах, концентрация раствора, продолжительность и температура электролита, частота переменного тока на растворение сплава. Показано, что в водном растворе солей хлорида аммония сплав растворяется с образованием ионов гидроксидов и оксидов Cu(I), Cu(II) и Sn(II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дюге Д. Теоретическая и прикладная статистика. М.: Наука, 1972. 61 с.
2. Мальшиев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Алма-Ата: Наука КазССР, 1977. 37 с.
3. Мальшиев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. 116 с.
4. Кирилюк И.В., Кулакова Е.В., Соболева Е.А., Закарин С.З. О математическом планировании эксперимента на примере электрохимического гидрирования ацетофенона // Вестн. КазНУ им. аль-Фараби. 2004. №4 (36). С. 256-261.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ. 4-е. изд. М., 1972. С. 395-409.
6. Гильберанд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому синтезу. 3-е изд. М., 1966. С. 332.
7. Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. Алма-Ата: Наука, 1990. 108 с.

Резюме

Қола электродының аммоний хлориді ерітіндісіндегі электрохимиялық еру үрдісін зерттеу эксперименті рациональды жоспарлау әдісі бойынша жүргізілді. Құйма еруінің ток бойынша шығымына әртүрлі электрохимиялық параметрлердің әсерлері қарастырылды. Электролиз жағдайына байланысты қола электродының мыс (I), мыс (II) және қалайы (III) иондарының гидрототықтары мен тотықтары еритіндігі анықталды.

*Международный Казахско-Турецкий университет им. Х. Я. Ясави, г. Туркестан;
Институт органического катализа и электрохимии
им. Д. В. Сокольского МОН РК, г. Алматы
02.03.06г.*

П о с т у п и л а