

А. Б. БАЕШОВ, Э. Ж. ТУЛЕШОВА, А. К. БАЕШОВА

## РАСТВОРЕННИЕ СЕРЕБРА В СОЛЯНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЧАСТОТЫ

Изучено электрохимическое поведение серебра в растворе соляной кислоты при поляризации промышленным переменным током. Найдены оптимальные параметры растворения серебра в растворе соляной кислоты.

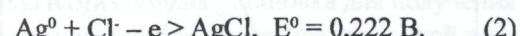
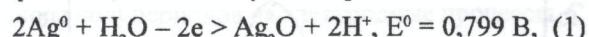
Как известно, анодное растворение металлов – сложный процесс. В растворах, содержащих анионы, многие металлы образуют хорошо растворимые соли, переходят в ионное состояние при очень небольшой анодной поляризации (например, медь в солянокислом растворе). Для других металлов поляризация может быть значительной (металлы группы железа), а иногда и очень высокой, тогда аноды приближаются к нерастворимым [1].

Состав электролита может существенно влиять на кинетику растворения металлов не только в процессе пассивации. Между тем до последнего времени исследованию этого вопроса уделяли мало внимания, предполагая, что анионы электролита не участвуют ни в процессе пассивации, ни в процессе растворения металла в пассивном состоянии.

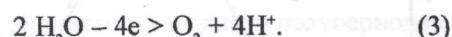
Анодное и катодное поведение серебра в водных растворах исследовано в работах [2,3]. Изучению электрохимического поведения различных металлов при поляризации переменным током промышленной частоты посвящены работы [5,8]. Однако в литературе нами не найдены данные, описывающие поведение серебра при поляризации нестационарными токами. В связи с этим целью данной работы является исследование процесса растворения серебра под действием переменного тока частотой 50 Гц в растворе соляной кислоты.

Результаты электролиза, проведенного нами с использованием пары электродов Ag-Ag, показали, что при поляризации переменным током в интервале его плотностей 200–1200 А/м<sup>2</sup> серебро практически не растворяется, выход по току перехода металла в ионное состояние не превышает 0,2 %. Поэтому целесообразнее было применять для электролиза пару электродов Ag-Ti. В данном случае нами установлено, что серебро интенсивно растворяется в соляной кислоте. Это объясняется тем, что при нахождении титана в анодном полупериоде на его

поверхности формируется пленка из оксидов, обладающая вентильными свойствами, и протекание тока в цепи в анодном направлении прекращается. В том случае, когда титановый электрод находится в катодном полупериоде, на нем выделяется водород. В этот момент серебряный электрод находится в анодном полупериоде переменного тока и растворяется с образованием ионов, которые в солянокислом растворе могут взаимодействовать с водой и хлорид-ионами по следующим реакциям:



В анодном полупериоде на серебряном электроде может также выделяться кислород:



На рис. 1 представлена зависимость ВТ растворения серебра от плотности переменного тока на серебряном электроде в 0,5М растворе соляной кислоты. ВТ рассчитывали на анодный полупериод переменного тока. При поляризации симметричным переменным током ВТ растворения металла при плотности тока 200 А/м<sup>2</sup> равна 10,4%. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к снижению выхода по току растворения серебра. Как видно из результатов проведенных экспериментов (см. рис. 1), растворение серебра в соляной кислоте протекает с низким ВТ, самое максимальное значение ВТ (10,4%) достигается при низких плотностях тока. Это связано с тем, что при высоких плотностях тока доля электричества, затрачивающаяся на побочный процесс выделение кислорода, увеличивается по сравнению с количеством электричества, затрачивающегося на протекание процесса растворения серебра. Как видно из рис. 1 (кривая 2), начиная с плотности тока 800 А/м<sup>2</sup> скорость растворения серебра уменьшается, что также свидетельствует о пассивации электрода.

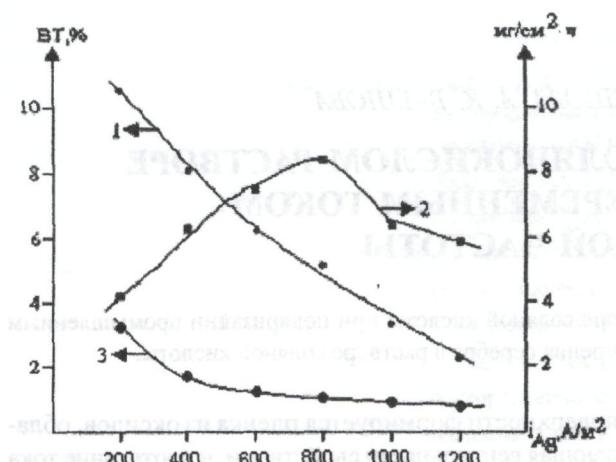


Рис. 1. Влияние плотности переменного тока на серебряном электроде на ВТ (кривая 1), скорость растворения серебра (кривая 2) и зависимость ВТ от плотности постоянного тока (кривая 3).  $[HCl]=0,5M$ ,  $i_p=80\text{ kA/m}^2$ ,  $t=0,25\text{ ч}$

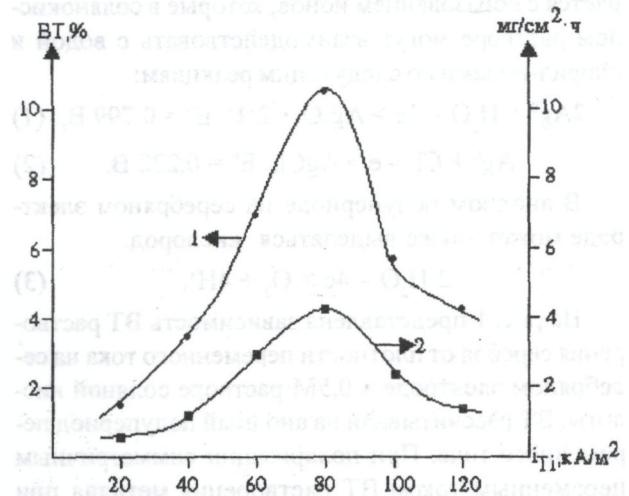


Рис. 2. Влияние плотности переменного тока на титановом электроде на ВТ (кривая 1) и скорость растворения серебра (кривая 2).  $i_{Ag}=200\text{ A/m}^2$ ,  $[HCl]=0,5M$ ,  $t=0,25\text{ ч}$

Для сравнения действия переменного и постоянного тока на растворение серебра нами проводились исследования, в которых серебряный электрод анодно поляризовали постоянным током в аналогичных условиях. ВТ растворения серебра под действием постоянного тока относительно ниже. Максимальный выход по току растворения серебра не превышает ~3,3% (см. рис. 1, кривая 3). Это объясняется тем, что серебро имеет положительный потенциал и на его поверхности в основном выделяется кислород.

Изменение плотности тока на титане от 20 до 120 kA/m<sup>2</sup> показало, что максимальный выход по

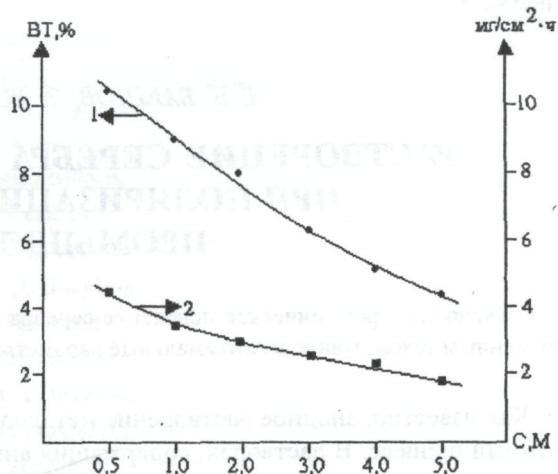


Рис. 3. Влияние концентрации соляной кислоты на ВТ (кривая 1) и скорости (кривая 2) растворения серебра.  $i_{Ag}=200\text{ A/m}^2$ ,  $i_p=80\text{ kA/m}^2$ ,  $t=0,25\text{ ч}$

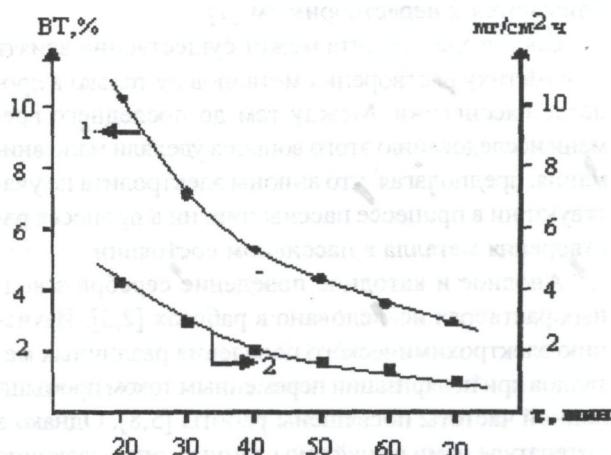


Рис. 4. Влияние продолжительности электролиза на ВТ (кривая 1) и скорость растворения серебра (кривая 2).  $i_{Ag}=200\text{ A/m}^2$ ,  $i_p=80\text{ kA/m}^2$ ,  $[HCl]=0,5M$

току растворения серебра 10,4% наблюдается при плотности тока на титане 80 kA/m<sup>2</sup> (рис. 2).

На процесс электрохимического растворения существенно влияет концентрация соляной кислоты. С ее повышением (рис. 3) ВТ растворения серебра снижается, по-видимому, это связано с образованием плохо растворимой пленки хлорида серебра на поверхности электрода. Следует отметить, что при электролизе в более концентрированных растворах соляной кислоты (4–5 моль/л) раствор становится мутным и выделяется хлор.

Влияние продолжительности электролиза на процесс растворения серебра при поляризации промыш-

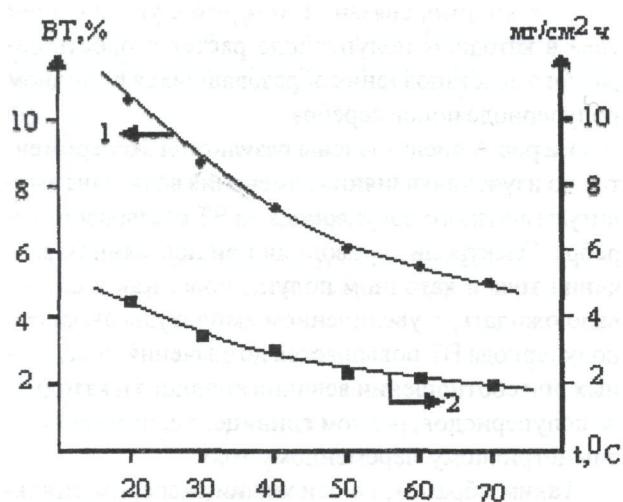


Рис. 5. Влияние температуры электролита на ВТ (кривая 1) и скорость растворения серебра (кривая 2).  $i_{Ag} = 200 \text{ A/m}^2$ ,  $i_{Ti} = 80 \text{ kA/m}^2$ ,  $t = 0,25 \text{ ч}$ ,  $C = 0,5 \text{ M}$

ленным переменным током изучали в 0,5M HCl при плотности тока 200 A/m<sup>2</sup>. Из полученной зависимости (рис. 4) видно, что при увеличении продолжительности электролиза скорость растворения серебра уменьшается.

Следует отметить, что при продолжительных опытах на границе раствор – электрод образуется слой темного цвета.

Значительное влияние на процесс растворения серебра оказывает изменение температуры (рис. 5). С ее повышением наблюдается аномальное снижение выхода по току растворения серебряного электрода. Это объясняется, видимо, тем, что согласно уравнению Нернста  $E_p = E^0 + RT/nFlg a_{ox}/a_{red}$  с повышением температуры раствора равновесный потенциал металла  $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^0$  смещается в более положительную сторону и, вероятно, происходит обратное восстановление ионов серебра в катодном полупериоде.

Данные, приведенные на рис. 6, свидетельствуют о том, что с повышением частоты тока ВТ растворения металла снижается. Как показывают результаты исследования (рис. 6), серебро практически перестает растворяться при частоте переменного тока 300 Гц и выше. Данное снижение обусловлено уменьшением величины средней амплитуды тока при увеличении частоты переменного тока и происходящим в связи с этим ослаблением поляризации электродов.

При проведении исследований под действием переменного тока, т.е. в условиях изменения направ-

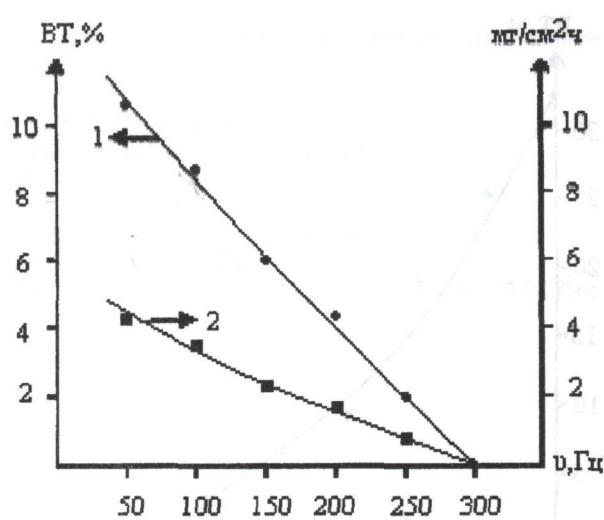


Рис. 6. Влияние частоты переменного тока на ВТ (кривая 1) и скорость растворения серебра (кривая 2).  $i_{Ag} = 200 \text{ A/m}^2$ ,  $i_{Ti} = 80 \text{ kA/m}^2$ ,  $t = 0,25 \text{ ч}$ ,  $C = 0,5 \text{ M}$

ления тока, целесообразно обратить внимание на влияние соотношения величин амплитуд анодного и катодного полупериодов на электродные процессы. С этой целью нами собрана установка для получения нестационарного тока по схеме, предложенной в работе [4]. Она состоит из системы диодов и сопротивлений, позволяющих менять соотношение величин амплитуд анодного и катодного полупериодов. Изменение соотношения величин амплитуд полупериодов переменного тока дает возможность установить зависимость выхода по току растворения серебра от доли величины тока одного из полупериодов при постоянном значении тока другого полупериода.

Эксперимент проходил при температуре 25 °C в двухэлектродной стеклянной ячейке с неразделенными пространствами. В качестве второго вспомогательного электрода использовали графитовый стержень. Поляризацию электродов проводили синусоидально симметричным, несимметричным, а также импульсными токами частотой 50 Гц. В один из полупериодов плотность тока поддерживали постоянной и равной 1000 A/m<sup>2</sup>. Продолжительность опыта составляла 15 мин. После электролиза электролит анализировали на ионы серебра (I) титrimетрическим методом [9] и определяли убыль массы электрода. Интенсивность растворения серебра оценивали по величине выхода по току (ВТ), рассчитанной на анодный полупериод переменного тока. Результаты опыта представлены на рис. 7.

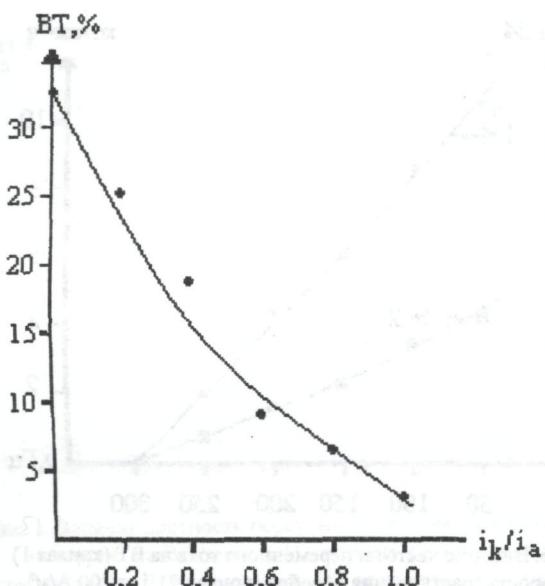


Рис. 7. Влияние соотношения величин амплитуд катодного и анодного полупериодов ( $i_k/i_a$ ) на ВТ растворения серебра в 0,5 М растворе соляной кислоты.  $i=1000 \text{ A/m}^2$ ,  $t=0,25 \text{ ч}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

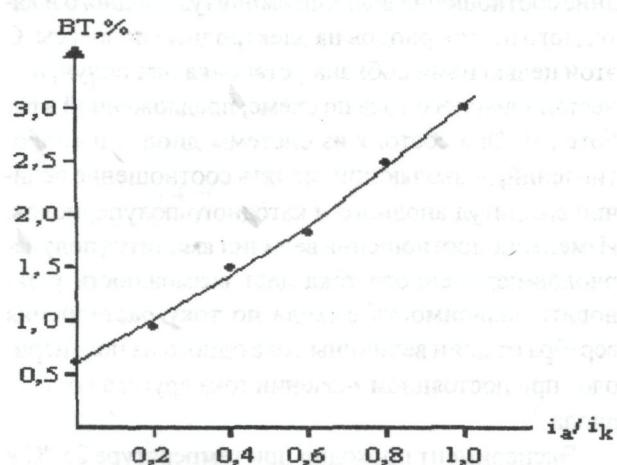


Рис. 8. Влияние соотношения величин амплитуд анодного и катодного полупериодов ( $i_a/i_k$ ) на ВТ растворения серебра в 0,5 М растворе соляной кислоты.  $i=1000 \text{ A/m}^2$ ,  $t=0,25 \text{ ч}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

Во всех экспериментах анодный ток поддерживался постоянным, а ток в катодном полупериоде при каждом последующем опыте увеличивали. Величина  $i_k/i_a=0$  означает, что ток является анодно пульсирующим и катодный полупериод отсутствует. При  $i_k/i_a=1$  ток симметрично переменный.

Как видно из рис. 7, изменение величины тока катодного полупериода значительно влияет на процесс растворения серебра. Выход по току при анодно-импульсном токе составляет 32%. Дальнейшее увеличение амплитуды катодного полупериода способствует снижению ВТ растворения серебра.

Это, видимо, связано с тем, что с увеличением тока в катодном полупериоде растет скорость обратного восстановления образовавшихся в анодном полупериоде ионов серебра.

На рис. 8 представлены результаты экспериментов по изучению влияния изменения величины амплитуды анодного полупериода на ВТ растворения серебра. Электролиз проводили при постоянном значении тока в катодном полупериоде. Как и следовало ожидать, с увеличением амплитуды анодного полупериода ВТ повышается до значений, полученных при соотношении величин анодного и катодного полупериодов, равном единице, т.е. отвечающем симметричному переменному току.

Таким образом, на основании экспериментальных данных нами установлено, что в солянокислом растворе при поляризации промышленным переменным током серебряные электроды растворяются. Показано, что выход по току растворения серебра зависит от плотности тока на серебряном и титановом электродах и от частоты переменного тока. Результаты исследований могут быть использованы для разработки электрохимических способов получения соединений серебра из его металлических отходов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Стендер В.В. Прикладная электрохимия. Харьков, 1961. 541с.
- Гришина Е.Г., Румянцев Е.М. Влияние концентрации серной кислоты на анодное поведение серебра в условиях потенциодинамической поляризации // Электрохимия. 2001. Т. 37, №4. С. 474-478.
- Блажко Л.Ф., Баевшов А., Букетов Е.А., Угорец М.З. Электрохимическое поведение сульфид-иона на серебряном электроде // Электрохимические процессы на твердых электродах. Караганда, 1979. С. 28-36.
- 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.
- Баевшов А.Б., Тулешова Э.Ж., Баевшова А.К. К вопросу об извлечении серебра из промпродуктов и ломов // Наука и образование Южного Казахстан. 2005. №4(44). С. 14-16.
- Баевшов А., Джусунусбеков М., Баевшова А., Жарменов А. Исследование растворения хрома в водных растворах при поляризации несимметричным переменным током // Пром. Казахстана. 2001. № 1. С. 113-116.
- Баевшов А.Б., Сарбаева Г.Т., Баевшова А.К., Журинов М.Ж. Электрохимическое поведение свинца в водных растворах при поляризации промышленным переменным током // Поиск. 1996. №1. С. 7-13.

8. Жылысбаева Г.Н., Баевов А.Б., Бейбитова А.  
Исследование электродных процессов при поляризации медных  
электродов переменным током в кислых растворах // КИМС.  
1996. №6. С. 34-38.

9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный  
анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965.

### Резюме

Тұз қышқылы ерітіндісінде өндірістік айнымалы токпен  
поляризациялаған кезде күмістің еру жағдайы зерттелді. Тұз

қышқылы ерітіндісінде күмістің еруінің онтайлы параметрлері анықталды.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
г. Алматы;

Международный Казахско-Турецкий  
университет им. Х. А. Яссави,  
г. Кентай

Поступила 3.02.2006.