

Ә. Б. БАЕШОВ, Д. А. ӘБІЖАНОВА, У. А. АБДУВАЛИЕВА,
А. Е. ҚОНЫРБАЕВ, М. Ж. ЖҰРЫНОВ*

ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНГАН ВОЛЬФРАМ ТҮЗ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЕРУІНЕ СУТЕГІ АСҚЫН ТОТЫҒЫНЫҢ ӘСЕРІ

Жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған вольфрам электродтарының түз қышқылының ерітіндісінде еруіне сутегі асқын тотығының – H_2O_2 әсері алғаш рет зерттелді. Вольфрам еруінің ток бойынша шығымына және еру жылдамдығына: айнымалы ток тығыздығының, түз қышқылы концентрациясының, сутегі асқын тотығы концентрациясының, электролиз ұзақтығының әсерлері қарастырылды. Айнымалы токпен поляризацияланған вольфрам электродтарының түз қышқылы ерітіндісінде еру жылдамдығы H_2O_2 қатысында 100 еседен аса өссетіндігі анықталды.

Жаратылыстану ғылымдарының тез дамуы үшін зерттеудің жаңа өдістері қолданылуы қажет. Өндіріс тұргысынан қарағанда, электролиз үдерісінің жұру жағдайы арзан және қарапайым болуы тиіс. Мұндай мүмкіндіктерді, электролизді стационарлы емес режимде жүргізу арқылы іске асыруға болады. Бұларға: кеңінен қолданып жүрген – ультрадыбыс әсері және жаңа өдістер – импульсті токтарды, стационарлы емес периодты токтың әртүрлі формаларын жатқызуға болады.

Әдеби мәліметтер тұракты токтан гөрі айнымалы токтың әртүрлі формаларын (асимметриялы, импульсты және т.б.) қолдану, жаңа қосылыстарды синтездеуде елеулі мүмкіншіліктер туғызытынын көрсетеді [1-3].

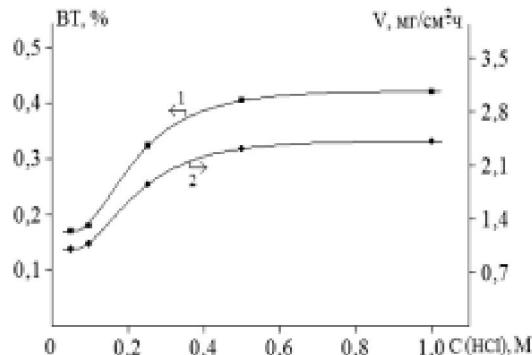
Стационарлы емес ток түрлерін пайдалану, біріншіден, стационарлы режимде синтезделмейтін заттарды алуға мүмкіндік береді, екіншіден, электроэнергияның шығынын барынша төмендетеді, үшіншіден, кондырғылардың өнімділігін жоғарылатады [4, 5].

Стационарлы емес электролизді пайдаланау, көп жағдайларда электродтың әрекетсіздігін жойып, анод периодындағы еру үдерісін арттырады. Айнымалы токпен поляризациялағанда заттардың тотығу немесе тотықсыздану үдерісіндегі ток бойынша шығымның жоғары болатындығы [5-7] енбектерде көрсетілген.

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты, жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған вольфрам электродтарының түз қышқылды ортада еруіне, электролиздің әртүрлі параметрлерінің және сутегі асқын тотығының әсерін зерттеу.

Әдette тұракты токпен поляризациялау кезінде, вольфрам электроды бетінде киын еритін тотықты қабықша пайда болатындықтан, түз

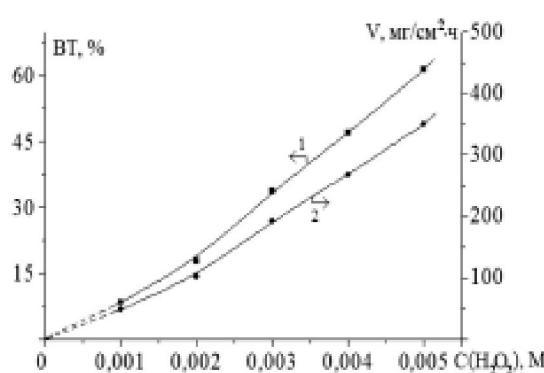
қышқылы ерітіндісінде оның еруі байқала қоймайды. Алғашқы жүргізілген тәжірибелерімізде айнымалы токпен поляризацияланған екі вольфрам электродының еруінің ток бойынша шығымына түз қышқылы концентрациясының әсері қарастырылды. Электролиз кезінде электрод еруінің ток бойынша шығымы 0,1-0,4% аспайтындығы анықталды (1-сурет).



1-сурет. Вольфрам еруінің ток бойынша шығымына (1) және еру жылдамдығына (2) түз қышқылы концентрациясының әсері:
 $i_w = 5000 A/m^2$; $\tau = 0,5$ сағ; $t = 25^\circ C$

Вольфрамның еруін жоғарылату мақсатында, зерттеліп отырған электролитке сутегінің асқын тотығын – H_2O_2 қосқанымызда, вольфрамның еру жылдамдығы өте күрт өссетіндігі көрсетілді (2-сурет). H_2O_2 вольфраммен және оның құймаларымен әрекеттесіп, оларды ерітетіні әдебиеттен бұрыннан белгілі [8].

Бұрын жиілігі 50 Гц айнымалы токтармен электродтарды поляризациялағанда, бағытталған электрохимиялық үдерістер жүре алмайды деген пікір қалыптасқан болатын. Себебі ток синусоидалы симметриялы пішінмен электрохимиялық тізбектен анод және катод бағытында бірдей жылдамдықпен өтеді деп есептелініп келді. Бірақ



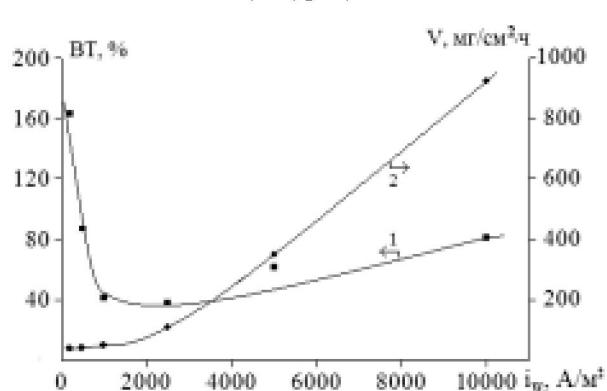
2-сурет. Вольфрам еруінің ток бойынша шығымына (1) және еру жылдамдығына (2) сутегінің асқын totығы концентрациясының өсері:

 $i_w = 5000 \text{ A/m}^2; \tau = 0,5 \text{ сағ}; C_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ M}; t = 25^\circ\text{C}$

соңғы жылдарғы зерттеулер нәтижелерінен, белгілі бір жағдайда, кейбір электрохимиялық реакциялардың айнымалы ток қатысында жоғарғы жылдамдықпен жүре отырып, қажетті өнімдерді алуға болатындығына көз жеткізіліп отыр [5].

Электродта жүретін электрохимиялық реакциялардың бағыты мен жылдамдығына өсер ететін факторлардың бірі – электродтағы ток тығыздығы.

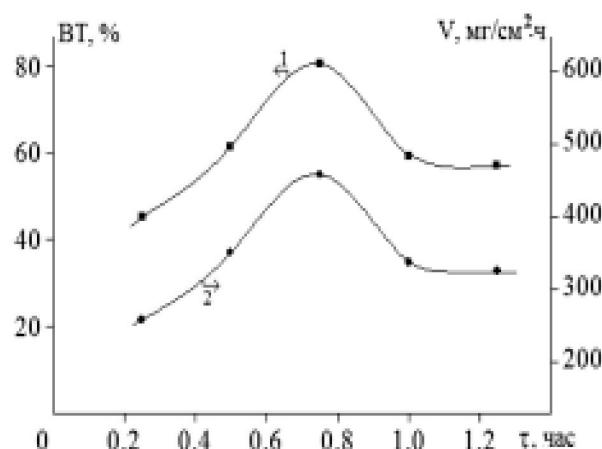
Вольфрам электродындағы ток тығыздықтарының 200–10000 A/m² аралығында өзгеруінің электрохимиялық реакциялардың бағыты мен жылдамдығына өсер ететін факторлардың бірі – электродтағы ток тығыздығы.



3-сурет. Сутегінің асқын totығы қатысында тұз қышқылының ерітіндісінде вольфрамның еруінің ток бойынша шығымына (1) және еру жылдамдығына (2) айнымалы ток тығыздығының өсері (0,005 M H₂O₂ + 0,5 M HCl): $\tau = 0,5 \text{ сағ}, t = 25^\circ\text{C}$, электролит: 0,005 M H₂O₂ + 0,5 M HCl

Осы тәжірибелдердегі онтайлы мәндерді пайдалана отырып, электрохимиялық үзактығының 0,25–1,25 сағат аралығында вольфрам электродынның

еруінің ток бойынша шығымына өсері зерттелінді. Вольфрам еруінің ток бойынша шығымы 0,25 сағаттан 0,75 сағат аралығында айтартылған жоғарылайды. Бұл жағдайда вольфрам еруінің ток бойынша шығымы 45,3%-дан 80,5%-ға дейін артады. Одан ары электрохимиялық артуымен, вольфрам электроды еруінің ток бойынша шығымы 57,2%-ға дейін төмендейді, бұл құбылыс үлкен ток тығыздығында электрод бетінде түзілетін тотық құрамының өзгеруіне байланысты болады деп түсіндіруге болады (4-сурет).



4-сурет. Сутегінің асқын totығы қатысында тұз қышқылының ерітіндісінде вольфрам еруінің ток бойынша шығымына (1) және еру жылдамдығына (2) ауқыт үзактығының өсері:

 $i_w = 5000 \text{ A/m}^2; t = 25^\circ\text{C},$

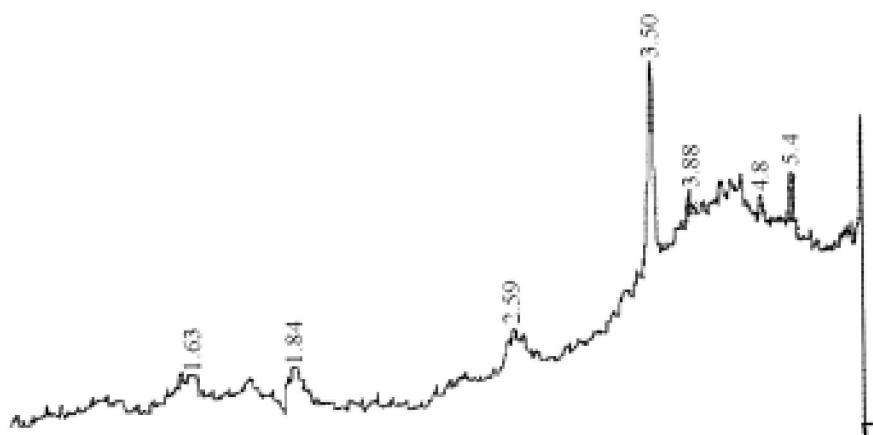
электролит: 0,005 M H₂O₂ + 0,5 M HCl

Алдын ала жүргізілген тәжірибелер, екі электродтың бірін тантал электродына ауыстырыған кезде, вольфрам электродының бетінде сары түсті ұнтақ түзілетіні анықталды. Түзілген ұнтақты РФА өдісі арқылы анықтағанмызыда (5-сурет), дифрактограммада 3.50, 5.4, 2.6, 1.84, 1.63 Å мәндерінде пиктердің пайда болып, WO₃·H₂O қосылысының түзілетіндігін көрсетеді.

Зерттеулер нәтижелері айнымалы токпен поляризациялағанда металдардың еру үдерісі карқынды жүретінін көрсетті. Айнымалы токпен поляризацияланғанда металдар әртүрлі валентті иондар түзе ериді. Бұл құбылыс әртүрлі қажетті заттарды алуға мүмкіндік береді.

Корыта айтқанда, тәжірибе нәтижелерінің негізінде, тұз қышқылды ортада тұрақты токпен поляризациялау кезінде электрод бетінде қын еритін totықты қабықша пайда болатындықтан вольфрамның еруі байкалмайды.

5-сурет. Вольфрам
тотығының рентгенограммасы



Ал сутегі асқын тотығының қатысында және жиілігі 50Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялаған кезде вольфрамның еру жылдамдығы 100 еседен аса артатындығы анықталды.

ӘДЕБІЕТ

1. Марков Л.Е., Образцов С.В. Применение нестационарных методов в электрохимической технологии. Томск, 1988. 81 с.

2. Liu Yongdong, Pritzker Mark The application of pulsed current to Sn-Pb alloy deposition onto a rotating disk electrode // The 200 Meeting of the Electrochemical Society and the 52 Meeting of the International Society of Electrochemistry. San Francisco, Calif., 2001. P. 734.

3. Van den Bossche B., Deconinck J., Flondor G., Van den Winkel P., Hubin A. Steady-state and pulsed current multi-ion reaction simulations for a thallium electrodeposition process // 53 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Dusseldorf., 2002. P. 74.

4. Диденко А.Н., Лебедев В.А., Образцов С.В., Медведев И.Н., Грудянов И.И., Дмитриенко В.Е., Зубов М.С. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока // Сб. научных трудов. М.: Наука, 1988. С. 189-213.

5. Баевшов А. Электрохимические процессы при поляризации переменным током // Мат-лы междунар. научно-практ. конф. «Современное состояние и перспектива развития науки и образования в Центральном Казахстане». Караганда, 2008. С. 209-215.

6. Батищев А.К. Об определении выхода по току при осаждении металлов асимметричным током // Защита металлов. 1972. Т. 8, № 1. С. 87-90.

7. Гудин Н.В., Гильмашин Т.Г., Ярхунов В.Л. Определение выхода металла по току при нестационарных режимах осаждения // Защита металлов. 1985. Т. 21, № 6. С. 970.

8. Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов. Киев: Техника, 1983. 159 с.

Резюме

Впервые исследовано электрохимическое поведение вольфрама в солянокислой среде при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. Исследовано влияние различных параметров на выход по току растворения вольфрама: плотности тока на вольфрамовом электроде, концентрации соляной кислоты и пероксида водорода, продолжительности электролиза. Установлено, что в присутствии перекиси водорода скорость растворения вольфрама в растворе соляной кислоты при поляризации переменным током повышается более чем в 100 раз.

Summary

First the electrochemical behavior of tungsten in hydrochloric acid medium was investigated at industrial alternate current poling by frequency 50 Hz. It was investigated the influence of various parameters on the current efficiency of dissolving of the tungsten: the current density on the tungsten electrode, concentrations of hydrochloric acid and hydrogen peroxide, the duration of electrolysis. It was found that, in the presence of hydrogen peroxide, the rate of dissolving of the tungsten in a hydrochloric acid solution at alternate current poling is increased by more than 100 times.

УДК 541.13; 546.78; 541.13.7

«Д. В. Сокольский атындағы
Органикалық катализ және
электрохимия институты»
АҚ, Алматы қ.;

*Қазақстан Республикасы
Ұлттық ғылым академиясы,
Алматы қ.

4.05.2011 ж. түсінен