

УДК 541.13

А.Б. БАЕШОВ, Б.Э. МЫРЗАБЕКОВ, Н.С. ИВАНОВ

ТҮЗ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯ- ЛАНҒАН ПЛАТИНА ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

Платина – титан электродтар жұбын түз қышқылы ерітіндісінде өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті алғаш рет зерттелінді. Платина электродының еруіне – платина және титан электродтарындағы ток тығыздықтары, электролиз ұзақтығы, түз қышқылы концентрациясының және ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды. Оңтайлы жағдайларда, платинаның еруінің ток бойынша шығымы, белгілі әдістермен салыстырғанда жоғары болатындығы көрсетілді.

Қазіргі кезде коршаған ортаға зиянды әсерін тигізбейтін қалдықсыз технологияны қамтамасыз ететін жаңа әдістерді өндіріске енгізу арқылы пайдалы өнім алу, экономикалық және экологиялық тұрғыдан өте тиімді болып табылады. Осыған орай, асыл және қымбат металдар өндірісінде осындағы талаптарға сай жаңа заманауи әдістерді пайдалану өзекті мәселе болып отыр. Ал бұл металдардың негізгі – платина, негізінен, химия өндірісінде сонымен қатар өндірістік газдарды тазарту үрдістерінде катализатор ретінде кеңінен пайдаланылып жүр. Осы максатта қолданылып мерзімі біткен катализаторлардан платинаны қайта бөліп алу жұмыстарын жүргізу, өте құрделі мәселе болып отыр. Соның жылдарда, платинаны әртүрлі қалдықтардан қайта бөліп алу өндірісінде қолданылып жүрген әдістердің көптеген кемшіліктері бар екендігі белгілі. Сонымен қатар бұл әдістер өте қатан жағдайларда жүргізілуі қажет. Осыған байланысты құрамында платина бар өндіріс қалдықтарынан бұл қымбат металды бөліп алу технологиялары, өндірісте кеңінен орын таппай отыр. Осыған орай, платинаны әртүрлі өндірістік қалдықтардан бөліп алу кезінде экономикалық тұрғыдан тиімді және аса құрделі кондырылыштарды талап етпейтін электрохимиялық әдістерді жасаудың болашағы өте зор деп ойлаймыз.

Сондықтан өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған платина электродтарында жүретін электрохимиялық үрдістердің механизмін зерттеу – теориялық және практикалық маңызға ие.

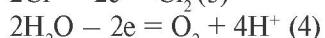
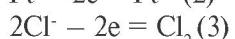
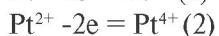
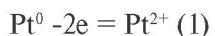
Белгілі әдеби деректердегі мәліметтерде [1-2], платинаның қышқылды ерітінділерде анодты пассивитетіндігі көрсетілген және бұл құбылысты, оттегі атомдарының метал бетінде адсорбциялану нәтижесінде платинаның ион түрінде ерітіндіге өтуін толық тежеуімен түсіндірген.

[3] жұмыста, жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған платина электр-

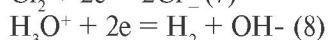
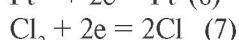
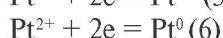
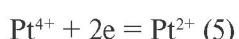
родтарының концентрациясы 70 г/л құқырт қышқылы ерітіндісінде, 1500-4000 А/м² ток тығыздығының аралығында еруін зерттеген. Осы кезде платинаның еруінің ток бойынша шығымы 0,15 – 0,5 %-ды құраған. Сонымен қатар, [4] жұмыста, платина электродының өндірістік жиіліктегі айнымалы токтың әсерімен түз қышқылы ерітіндісінде еруіне – қышқыл концентрациясының (6-11 моль/л), ерітінді температурасының (50-80 °C), электродтардағы ток тығыздықтарының (1-70 кА/м²) платинаның еруінің ток бойынша шығымына әсерлері қарастырылған. Алынған ғылыми зерттеу нәтижелері, платинаның еруінің ток бойынша шығымы 0,6-1,0 %-дан аспайтындығын көрсетеді. Бұл зерттеушілер, ток бойынша шығымды жоғарылату максатында, ерітіндігে 0,65 %-дық сутегі пероксидін (H_2O_2) пайдалануды ұсынған [4].

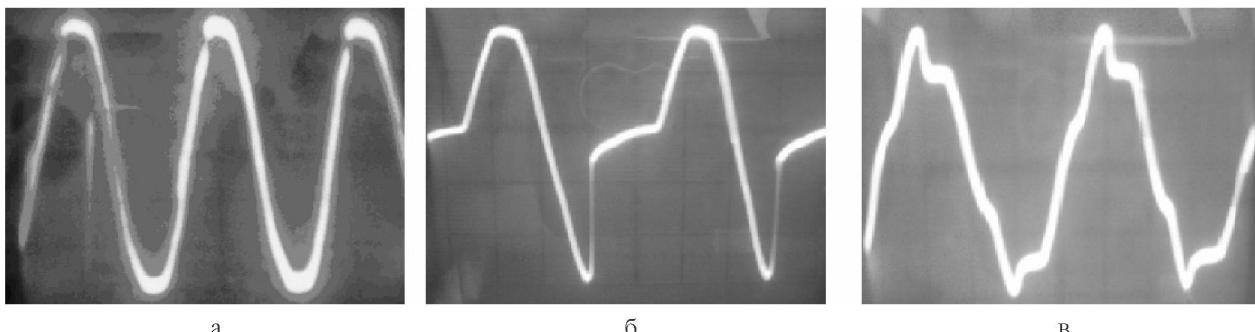
Айнымалы токпен поляризациялау кезінде, анодты жартылай периодтың алғашқы сөтінде платинаның аздаған еруі байқалады, одан кейін ол пассивителеді, ал катодты жартылай периодта бөлінген сутегі, электрод бетінде адсорбцияланған атомарлы оттегімен немесе хлормен байланысып, нәтижесінде электрод бетінің толық немесе жартылай депассивациялануына мүмкіншілік туғызылады.

Осыған орай, платина электроды айнымалы токтың анодты жартылай периодында мынадай реакциялар жүре алады:



Сәйкесінше катодты жартылай периодта:





1-сурет. Графит-графит, платина-титан, платина-платина электродтар жұбын өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезінде түсірілген осцилограмалар : а – графит-графит; б – Pt-Ti; в – Pt-Pt.

5-6-шы реакциялардан көрініп тұрғандай, ерітіндіге өткен платина иондары айнымалы токтың катодты жартылай периодында қайта totықсyzдана алады, ал осының нәтижесінде платина электродының еруінің ток бойынша шығымы төмөндейді.

Осы реакциялардың жұру мүмкіндіктерін төмөндету мақсатында біздін жұмысымыздың екінші көмекші электрод ретінде – титан сымы қолданылды. Бұрынғы ғылыми жұмыстарда [5], титаның электрохимиялық тізбекте өтіп жатқан айнымалы токты жартылай түзететін вентильдік қасиеті бар екеніндігі көрсетілген болатын. Осыған орай титан электроды анод жартылай периодында болғанда пассивителіп, осы сәтте катод жартылай периодында болған платинада, катодты реакциялардың жұру мүмкіндіктері азаяды, ал оның аздаған бөлігі электрод бетінің депассивациялануын қамтамасыз етеді. Титан электроды айнымалы токтың катод жартылай периодында болғанда, оның бетінде 8-ші реакция бойынша сутегі иондары totықсyzданады, ал бұл сәтте платина электроды анод жартылай периодында болып 1-ші және 2-ші реакциялар бойынша оның анодты еруі іске асады.

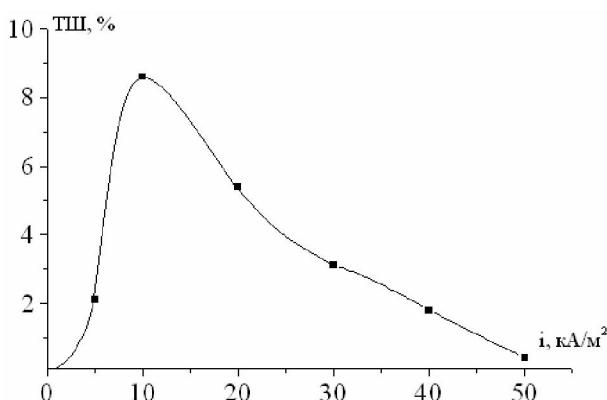
Электролизді жүргізу барысында осциллограф арқылы осцилограмалар түсірілді. Графит-графит жұбын айнымалы токпен поляризациялағанда симметриялы айнымалы ток осциллограманың бейнесін анық көруге болады (1а-суретте). Суретте көрініп тұрғандай, Pt-Ti жұбын поляризациялау кезінде айнымалы токтың жартылай түзетілуі байқалады (1б-суретте). Ал Pt-Pt жұбын поляризациялау кезінде симметриялы осциллограмалардың аздал ауытқуы байқалады (1в-суретте).

Сонымен бұрынғы жүргізілген жұмыстарда [4], тұз қышқылы ерітіндісінде екі платина элект-

родын өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық еруандылықтары зерттелінген болатын. Ал, бұл ұсынылып отырған жұмыста, платина-титан электродтар жұбын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі платина электродының еру мүмкіншіліктері карастырылды. Платина электродының айнымалы ток әсерімен тұз қышқылында еруінің ток бойынша шығымына – платина және титан электродындағы ток тығыздығының, электролиз ұзақтығының, қышқыл концентрациясының және температуралың әсерлері зерттелінді. Платинаның еруінің ток бойынша шығымы, айнымалы токтың анод жартылай периодына есептелінді.

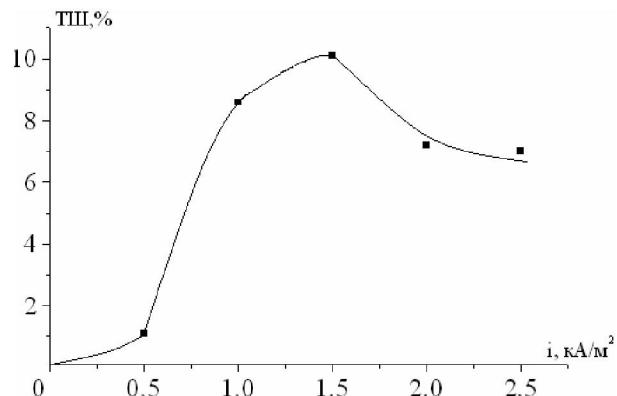
Платина электродының 9М тұз қышқылы ерітіндісінде еруінің ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері (2-сурет) көрсетілген. Титан электродындағы ток тығыздығын жоғарылатқан сайын платинаның еруінің ток бойынша шығымы алғашқыда өседі және ең жоғарғы мәні 10 kA/m^2 ток тығыздығында байқалды. Ток тығыздығын одан ары жоғарылатқанда платина электродының еруінің ток бойынша шығымы төмөндейді. Бұл құбылысты, өртүрлі ток тығыздықтарында титан электроды бетінде түзілетін өртүрлі totықтардың вентильдік қасиеттерінің өзгеруіне байланысты деп тулиндіруге болады.

Келесі тәжірибе 9М тұз қышқылы ерітіндісінде, платина электродын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі ток тығыздығының, оның еруінің ток бойынша шығымына әсері зерттелінді. Бұл кезде титан электродындағы ток тығыздығы 10 kA/m^2 шамасында тұракты ұсталынды. Платина электродындағы ток тығыздығы $1,5 \text{ kA/m}^2$ болғанда, ток бойынша шығым $10,1\%$ -ға жететіндігі анықталды (3-сурет). Ал ары қарай



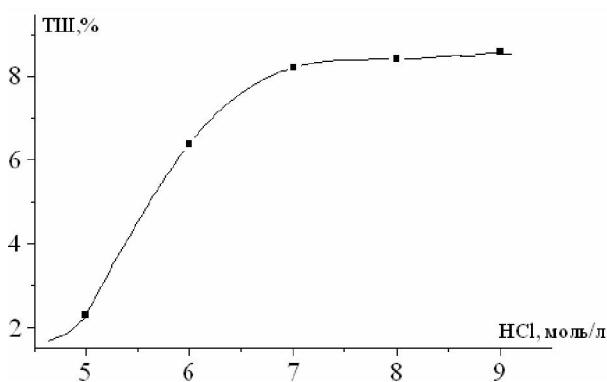
2-сурет. Айнымалы токпен поляризацияланған платинаның еруінің ток бойынша шығымына титан электрондындағы ток тығыздығының өсері:

($C_{\text{HCl}} = 9 \text{M}$, $\tau = 20 \text{ мин.}$, $i_{\text{pt}} = 1000 \text{ A/m}^2$, $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)



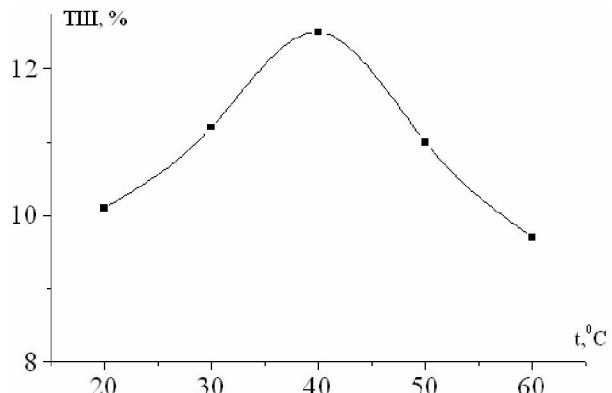
3-сурет. Тұз қышқылы ерітіндісінде платинаның еруінің ток бойынша шығымына ондағы ток тығыздығының өсері:

($C_{\text{HCl}} = 9 \text{M}$, $\tau = 20 \text{ мин.}$, $i_{\text{pt}} = 10000 \text{ A/m}^2$, $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)



4-сурет. Айнымалы токпен поляризацияланған платина на электродының еруінің ток бойынша шығымына тұз қышқылы концентрациясының өсері:

($\tau = 20 \text{ мин.}$, $i_{\text{Ti}} = 1 \text{ kA/m}^2$, $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $i_{\text{pt}} = 1000 \text{ A/m}^2$)



5-сурет. Платина электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит температурасының өсері:

($\tau = 20 \text{ мин.}$, $i_{\text{Ti}} = 1 \text{ kA/m}^2$, $C_{\text{HCl}} = 9 \text{M}$, $i_{\text{pt}} = 1000 \text{ A/m}^2$)

токтығыздығын жоғарылатқанда платинаның еруінің ток бойынша шығымының төмендеуі 3-ші және 4-ші қосымша реакциялардың жүруімен түсіндіріледі.

Платина электродының еруінің ток бойынша шығымына тұз қышқылы концентрациясының өсері 4-суретте келтірілген. Суретте көрініп түрғандай, платинаның еруінің ток бойынша шығымы 7 моль/л тұз қышқылының концентрациясында 8,2%-ды құрады, ары карай концентрацияны жоғарылатқанда ток бойынша шығымының мәні аздал кана өседі. Бұл мәліметтер платинаның хлорид комплекстерін түзе еритіндігін көрсетеді.

Платина электродының 9М тұз қышқылында еруіне электролит температурасының өсері 20–60 °C аралығында зерттелінді (5-сурет). Суретте көрініп түрғандай, электролит температурасын

жоғарылатқанда платинаның еру жылдамдығы артып, ток бойынша шығым біртіндеп жоғарылады және 40 °C-та 12,5 %-ға жетеді. Температураларды ара жоғарылатқанда ток бойынша шығымының төмендеуі байқалады. Бұл жағдайда қосымша үрдістердің журуі мүмкін, яғни температура жоғарылағанда хлордың бөліну өлеуеті теріс мәнге ығысуымен түсіндірілетіндігі [6] автордың жұмысында көрсетілген.

Сонымен, біздің зерттеу жұмысымызда, алғаш рет тұз қышқылы ерітіндісінде платина–титан электролиттар жұбын өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялаған кездегі электрорхимиялық касиеті зерттелінді. Екінші қосымша электрод ретінде титанды қолданған кезде, платинаның жоғары ток бойынша шығыммен еритіндігі көрсетілді. Жүргізілген тәжірибелерден алынған нәтижелер, бұл өдісті келешекте қура-

мында платинасы бар қалдықтарды өндөуде және құрамында платина иондары бар ерітінділерді алу мақсатында кеңінен қолдануға болатындығын көрсетеді.

ӘДЕБІЕТ

1. Эрилдер Б. В. Труды II конференции по коррозии металлов, II. Изд. АН СССР, М. – Л., 52 (1943).

2. Колотыркин Я.М., Лосев В.В., Чемоданов А.Н. Взаимосвязь процессов коррозии и выделения кислорода на анодах из благородных металлов и металлооксидных анодах на их основе // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М., ВИНТИ, 1986, Т. 12, С. 3-60.

3. Каданер Л., Дик Т. Новый метод приготовления электролитов для электроосаждения металлов платиновой группы // Ж.прик. хим., М. 1962. Т. XXXV.

4. Егорова М.Н. Электродные процессы на платине и их роль в электрохимических методах переработки вторичных Pt-содержащих металлов // Канд. дисс., Алматы – 2004. 124 с.

5. Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. Алматы: Наука КазССР, 1990. 107 с.

6. Волков Г.И. Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом. М.: Химия, 1968. 220 с.

Резюме

В статье рассматривается электрохимическое поведение платины в солянокислом растворе при поляризации промышленным переменным током. Впервые для электрорастворения платины в качестве вспомогательного электрода использован титан и показано, что в таких условиях выход по току растворения платины повышается по сравнению с известным способом. Исследовано влияние концентрации соляной кислоты, плотностей тока на электродах и температуры электролита на эффективность процесса растворения платины.

Д.В. Сокольский атындағы

Органикалық катализ

және электрохимия институты

4.02.2009 ж. түсті