

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

ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНГАН ПЛАТИНА ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ҚЫШҚЫЛДЫ ЕРІТІНДІЛЕР ҚОСПАЛАРЫНДА ЕРУІ

Платина электродының патша сүйігінде химиялық жолмен еритіндігі өдебиеттерден белгілі, осыған орай бұл мақалада платинаның әртүрлі араласқан электролиттерде ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$) өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті зерттелінді. Платина электродының еруіне және еру жылдамдығына – титан электродтарындағы ток тығыздығы, электролиз ұзақтығы, электролит компоненттерінің қатынасы және ерітінді температурасының өсерлері қарастырылды.

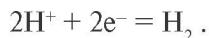
Платина – асыл металдардың ішінде ерекше химиялық қасиетке ие екендігі белгілі. Оның қаттылығы, созымалдылығы, жоғары температураға және коррозияға тәзімділігі, катализ процесіндегі белсенділігі мен жақсы электроткізгіштігі, сондай-ақ қышқылдарға тұрақтылық қасиеті платинаны өндірістің қөптеген салаларында кеңінен қолдануға мүмкіндік береді. Бірақ платинаның бұл көрсетілген қасиеті мерзімі біткен платиналы катализаторлардан, лом түріндегі түрлі қалдықтардан, платина немесе оның қоспалары түрінде қайта бөліп алу тәсілдері толық шешілмеген.

Қазіргі кезде платинаны ерітіндіге өткізу өзекті мәселе болса, ал бұл жұмыстар осы уақытқа дейін тек патша сүйігі мен концентрлі тұз қышқылында жүргізіліп келген [1, 2], сонымен катар, біркатор өдебиеттерде өндірістік жиіліктегі айнымалы ток өсерімен платина электродтарының қышқылды ерітінділерде жүргізілген зерттеу жұмыстары кездеседі [3–7], бірақ бұл жұмыстарды жеткілікті деп айту қызын. Сондықтан платинаны еріту мақсатында әртүрлі электролиттерде зерттеу жұмыстарын жүргізуідің маңызы зор. Осыған орай ұсынылған жұмысымыздың мақсаты – жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы ток өсерімен араласқан электролиттерде ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$) платина электродының электрохимиялық еру мүмкіндіктерін және ерекшеліктерін зерттеу.

Алдыңғы жүргізілген зерттеулерімізде, қышқылды ортада (HCl , $\text{HCl} + \text{HNO}_3$), стационарлы токка қарағанда жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризациялағанда, платина электродының еру жылдамдығы мардымды жоғары болатындығы анықталды және бұл көрсетілген электролиттерде платинаның екі түрлі комплекс: $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ және аз мөлшерде (NO_2) $[\text{PtCl}_6]$ түрінде еритіндігі анықталды [8].

Зерттеу жұмыстарының алғашқы тәжірибелері электрод кеңістіктері бөлінбеген, кейінгі тәжірибелер электрод кеңістіктері графит көпіршесі арқылы бөлінген электрохимиялық шыны электролизerde жүргізілді. Электролит ретінде әртүрлі қатынастағы концентрлі тұз және азот қышқылы, концентрлі тұз және фосфор қышқылдарының араласқан ерітінділері, ал электроттар ретінде платина пластинасы мен ауданы кішкентай титан сымы колданылды. Платинаның еруінің ток бойынша шығымы, айнымалы токтың анодтық жартылай периодына есептелеіп, электрод салмағының өзгеруі бойынша анықталды. Зерттеу барысында платинаның еруінің ток бойынша шығымына және оның еру жылдамдығына – электролит компоненттерінің аракатынасының, электролиз ұзақтығының, титан электродындағы ток тығыздығының, электролит температурасының өсерлері қарастырылды.

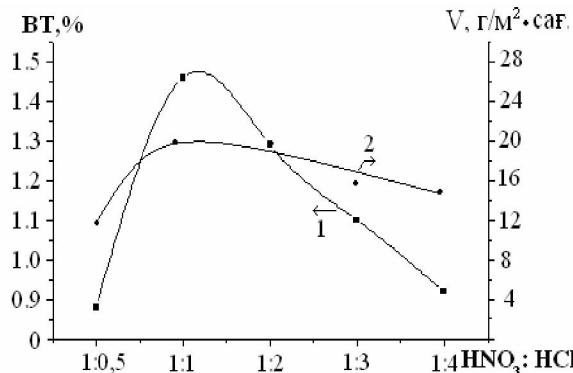
Алдын ала жүргізілген зерттеулерде екі платина электродын жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялағанда платинаның ерімейтіндігін көрсетті. Тәжірибе барысында екі платина электродының бірін титан сымымен алмасырғанда, платина электродының мардымды еритіндігі анықталды және бұл құбылыс, титан электродының бетінде жартылай өткізгіштік қасиетке ие оның тотықтық пленкасының түзілтіндігімен түсіндіріледі. Осыған орай титан электроды анод жартылай периодында болғанда, пассивителіп электрохимиялық тізбектегі токтың өтүі тежеледі, осы кезде екінші платина электродында катодты реакциялардың журу мүмкіндіктері азаяды. Ал титан электроды айнымалы токтың катод жартылай периодында болғанда оның бетіндегі тотық пленкасының біртіндеп тотықсыздануы және келесі реакция бойынша сутегі ионының тотықсыздануы байқалады:



Ал бұл сәтте платина электроды айнымалы токтың анод жартылай периодта болып, стандартты потенциалдар мәніне сәйкес [9-10], оның келесі реакция бойынша анодты еруі іске асады:

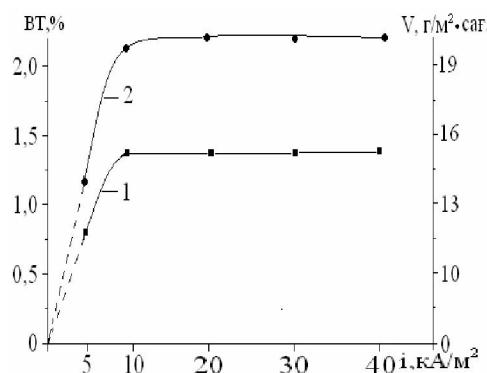


Платина электродын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі еруінде қышқыл компоненттерінің арақатынасының өсері зерттелінді (1-сурет). Суреттен көрініп түрғандай, платина электродының еруінің ток бойынша шығымы және еру жылдамдығы электролит компоненттерінің 1:1 қатынасында өзінің максимум мәніне жететіндігі анықталды.



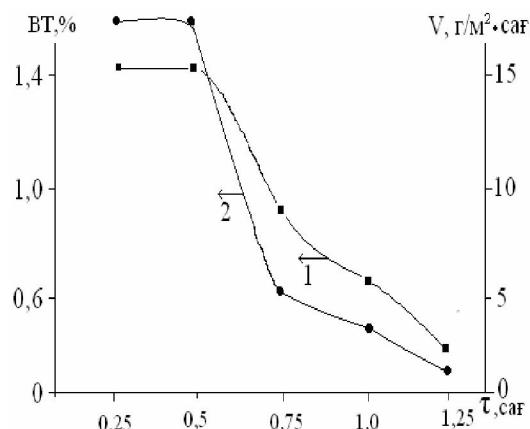
1-сурет. Платина электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит компоненттерінің арақатынасының өсері: 1 – ток бойынша шығым; 2 – еру жылдамдығы;
 $t = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин, $i_{\text{Ti}} = 10 \text{ kA/m}^2$, $i_{\text{Pt}} = 1,5 \text{ kA/m}^2$

Бұдан кейінгі тәжірибелер платина электродын айнымалы токпен поляризациялау кезінде қышқыл компоненттерінің қатынасы 1:1, яғни тен көлемді қатынасында жүргізіліп, оның еруіне – титан электродындағы ток тығыздығының өсері зерттелінді. Экспериментті жүргізу барысында, платина электродындағы ток тығыздығы тұракты ұсталынып ($1,5 \text{ kA/m}^2$), титан электродындағы ток тығыздығы 5–40 kA/m^2 диапазон аралығында өзгертіліп отырды (2-сурет). Титан электродындағы ток тығыздығы 10 kA/m^2 -ге жеткенде платинаның еруінің ток бойынша шығымы 1,46%-ды, ал еру жылдамдығы 20 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{с}$. құрады, ары қарай ток тығыздығының жоғарылауы, ток бойынша шығымға да еру жылдамдығына да өсер етпейді. Айта кету керек, поляризацияланбаған платина электродының жоғарыда көрсетілген жағдайларда еру жылдамдығы нөлге тең.



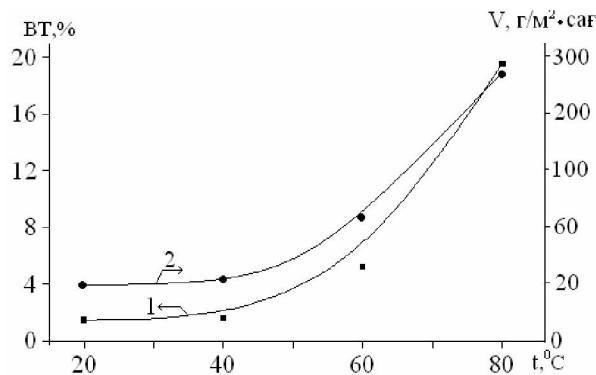
2-сурет. Айнымалы токпен поляризацияланған платина электродының еруінің ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының өсері:
1 – ток бойынша шығым; 2 – еру жылдамдығы;
 $t = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин, $i_{\text{Pt}} = 1,5 \text{ kA/m}^2$

Келесі зерттеулерімізде титан электродындағы ток тығыздығы 10 kA/m^2 шамасында тұракты ұсталынып, платина электродының электрохимиялық еруіне электролиз ұзактығының өсері зерттелінді (3-сурет). Электролиз уақытын арттырғанда ток бойынша шығым да, платинаның еру жылдамдығы да төмендейтіндігі анықталды. Бұл жағдай уақыт өте электрод бетінін біртіндеп тотық пленкаларын түзе пассивтелуімен түсіндіріледі.

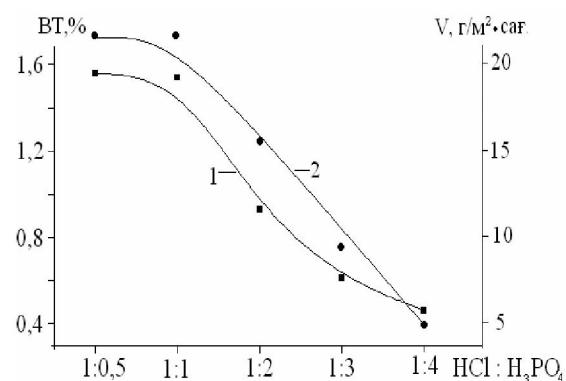


3-сурет. Айнымалы токпен поляризацияланған платинаның еруінің ток бойынша шығымына электролиз ұзактығының өсері: 1 – ток бойынша шығым; 2 – еру жылдамдығы; $t = 20^\circ\text{C}$, $i_{\text{Ti}} = 10 \text{ kA/m}^2$, $i_{\text{Pt}} = 1,5 \text{ kA/m}^2$

Платина электродының айнымалы токтың өсерімен еруіне электролит температурасының өсері 20–80 $^\circ\text{C}$ аралығында зерттелінді (4-сурет). Электролит температурасын жоғарылатқанда ток бойынша шығым біртіндеп жоғарылады және 80 $^\circ\text{C}$ -та өзінің максимум мәніне жетеді (19,5%), ал платинаның еру жылдамдығы 20 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{с}$ аттаптадан



4-сурет. Платина электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері:
1 – ток бойынша шығым; 2 – еру жылдамдығы;
 $\tau = 30$ мин, $i_{\text{Ti}} = 10 \text{ kA/m}^2$, $i_{\text{Pt}} = 1,5 \text{ kA/m}^2$



5-сурет. Платина электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит компоненттерінің арақатынасының әсері: 1 – ток бойынша шығым;
2 – еру жылдамдығы; $t = 20$ °C, $\tau = 30$ мин,
 $i_{\text{Ti}} = 10 \text{ kA/m}^2$, $i_{\text{Pt}} = 1,5 \text{ kA/m}^2$

266 г/м²·сағатқа дейін жоғарылайтындығы анықталды. Химияның негізгі занылыштарына сәйкес кез келген химиялық реакциялардың жылдамдығы ертінді температурасы өсken сайын артадындығы белгілі, біздін жағдайымызды осы занылыштың орындалуымен түсіндіруге болады. Зерттеу нәтижелері поляризацияланбаған платина электродының ертінді температурасы 80°C болғанда, еру жылдамдығы 175 г/м²·сағат мәнінен тен екендігін көрсетеді. Демек айнымалы токпен поляризациялау кезінде платинаның еру жылдамдығы 1,5 есе артады. Бұл алынған ғылыми мәліметтерді металл түріндегі платина қалдықтарын өндеде және оның қосылыстарын алу үшін колдануға болады.

Зерттеу жұмысымыздың келесі бөлімінде, концентрлі тұз және фосфор қышқылдарының араласқан ертінділерінде платина электродының өндірістік жиіліктегі айнымалы токтың әсерімен еруі зерттелінді. Зерттеу барысында титан электроды мен платина электродындағы ток тығыздығы түрақты ұсталынып платина электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит компоненттерінің арақатынасының әсері зерттелінді (5-сурет). Суретте көрініп түрғандай фосфор қышқылы компонентінің қатынасы артуымен ток бойынша шығымының және платинаның еру жылдамдығының төмендейтіндігі анықталды. Бұл жағдайда ток бойынша шығымының төмендеуі, титан электродының фосфат-иондары бар кезде еруінің нәтижесінде оның винтедік касиетінің төмендеуімен түсіндіруге болады.

Сонымен, жүргізілген зерттеу жұмысымызды корытындылай келе алғаш рет араласқан қыш-

қыл электролиттерде платина–титан электродтар жұбын өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризацияланған кезде платина электродының электрохимиялық еритіндігі анықталды. Оңтайлы жағдайда ($t = 80$ °C) айнымалы токпен поляризацияланған платина электродының еру жылдамдығы, химиялық еру жылдамдығынан 1,5 есе жоғары болатындығы көрсетілді, ал бөлме температурасында платина химиялық жолмен ерімейтіндігі, айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі еру жылдамдығы 20 г/м²·сағат болатындығы анықталды.

ӘДЕБІЕТ

- Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981.
- Алексеев А.Г. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. М., 1986.
- Юфа Т.П., Ченкова М.А. Растворение платиновых металлов и их сплавов при помощи переменного тока // Анализ благородных металлов. 1959. С. 176-180.
- Крыщенко К.И., Стыркас А.Д. Растворение благородных металлов под действием переменного тока // Хим. промышленность. 1971. №3. С. 43-46.
- Егорова М.Н. Электродные процессы на платине и их роль в электрохимических методах переработки вторичных Pt-содержащих металлов: канд. дис. Алматы, 2004. 124 с.
- Баев А.Б., Мырзабеков Б.Э., Иванов Н.С. Электрохимическое поведение платины в солянокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Изв. НАН РК. 2009. №1. С. 3-7.
- Баев А.Б., Мырзабеков Б.Э., Иванов Н.С. Совершенствование технологии переработки платиносодержащих отходов // Нефть и газ. 2009. №4. С. 51-57.
- Популярная библиотека химических элементов. Кн. 2. М.: Наука, 1983.

9. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы // Сборник обзорных статей / Сост. и ред. М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
10. Турьян А.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 243 с.

Резюме

Из литературных данных известно, что платина химически растворяется в царской водке. В связи с этим, в данной работе нами исследовано влияние различных параметров на выход по току и скорость растворения платины в смешанных растворах ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$) путем поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. Изучено влияние различных параметров

на выход по току растворения платины: соотношение компонентов электролита, продолжительность электролиза, плотность тока на титановом электроде и температура электролита.

Summary

It is known from literary data that platinum chemically dissolves in nitrohydrochloric acid. In this connection in present work we study the influence of various parametres on a current efficiency and speed of platinum dissolution in the mixed solutions ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$) by polarisation by industrial alternating current of 50 Hz frequency. Influence of various parametres on a current efficiency of platinum dissolution has been studied: ratio of electrolyte components, duration of electrolysis, current density on titanium electrode and electrolyte temperature.

Д. В. Сокольский атындағы
Органикалық катализ және
электрохимия институты

26.10.09ж. түскен