

С. БИТҰРСЫН, Э. БАЕШОВ, М. ЖҰРЫНОВ

СТАЦИОНАРЛЫ ЕМЕС ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНГАН МЫРЫШ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ НАТРИЙ СУЛЬФАТЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЕРУІ

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

Жілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған кездегі мырыштың электрохимиялық қасиетін зерттеу нәтижелері көлтірілген. Натрий сульфаты ерітіндісінде электролиз нәтижесінде мырыш гидрототығының қарқынды түзілтіндігі көрсетілді. Мырыштың өз гидрототығын түзе еруінің ток бойынша түзілу шығымына түрлі электрохимиялық параметрлердің: электролит температурасы, ток жиілігінің, катодты және анодты жартылай периодтасы (i_d/i_a) токтар амплитуда мөлшерінің қатынасының әсерлері қарастырылды. Алынған нәтижелердің негізінде экологиялық зиянды әсері бар металл түріндегі мырыш қалдықтарын электрохимиялық жослмен өндөу арқылы, мырыштың маңызды қосылыстарын синтездеудің қалдықсыз технологиясын жасауға болатындығы көрсетілді.

Қазіргі кезде металл қалдықтарын электрохимиялық тәсілмен өндөу саласындағы жетістіктердің бірі, сол металдардың бейорганикалық қосылыстарын алудың қарапайымдылығы. Мысалы электрохимиялық жолдармен, яғни айнымалы токпен поляризациялау арқылы металдардың түрлі бейорганикалық қосылыстарын алуға болатындығы [1-3] жұмыстарда көрсетілген. Сондықтан мырыштың сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиеттерін зерттеудің теориялық та, практикалық та маңызы зор. Біздін алдынғы жұмысымызда [4], айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мырыштың натрий сульфаты ерітіндісінде еруіне әртүрлі параметрлердің (электродтағы ток тығыздықтары, концентрациясы, электролиз ұзақтығын) әсерлерін қарастырған болатынбыз. Бұл макалада мырыш электродын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мырыштың әртүрлі қосылыстарын алу мақсатында, айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мырыштың еруінің ток бойынша шығымына: ерітінді температурасының, айнымалы ток жиілігінің, катодты және анодты жартылай периодтасы (i_k/i_a) токтар амплитудасы мөлшерінің қатынастарының әсерлері қарастырылды.

Зерттеулер электрод кеңістіктері бөлінбеген электрохимиялық шыны ұяшықта жүргізілді. Электрод ретінде – мырыш пластинкасы мен титан сымы қолданылды. Мырыштың еріген массаларының мөлшері, электрод салмағының өзгеруімен және ерітіндідегі мырыш иондарының мөлшерін комплексометриялық талдау әдісі арқылы анықталды. Металдың еру қарқының бағалау, айнымалы токтың анод жартылай периодына есептелінген ток бойынша шығым (ТШ) негізінде іске асырылды.

Әдеби деректерден тұрақты токпен поляризациялаған мырыштың бейтарап ортадағы жоғары ток тығыздықтарында анодты еруі, беттік тотықтардың түзілуіне байланысты пассивителіп қынданытыны белгілі. Ал мырыш электродын айнымалы токпен поляризациялағанда, катодты жартылай периодта тотықты плёнканың тотықсыздануы, периодты түрде іске асады да, анодтық жартылай периодта металдардың еруі белсенділінеді.

Осыған орай мырыштың электрохимиялық еру ерекшеліктері, натрий сульфаты ерітіндісінде стационарлы емес режимде поляризациялау кезінде зерттеледі.

Зерттеу нәтижелері көрсеткендегі, мырыш және титан жұбы электродтарын жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялағанда ақ түсті мырыш (II) гидрототығы түзілтіндігі көрсетілді. Ток тығыздықтарының артуымен, ерітінді температурасының жоғарылауы кезінде, түзілген мырыш гидрототықтары дегидратацияланып, аталған металл тотығына айналады.

Айнымалы токпен поляризацияланған мырыш–титан жұбы электродтарында мырыш гидрототығының және тотығының түзілуін былай түсіндіруге болады: жоғары ток тығыздықтарында титан электроды айнымалы токтың анод жартылай периодында бола бастаған кезде, оның бетінде жартылай өткізгіш қасиетке ие Ti_xO_y қабықшасы түзіліп, ары қарай электрохимиялық

тізбектен ток жүрмей қалады. Бұл сәтте мырыш электроды – катод жартылай периодында болып, оның бетіндегі тотық пленкасы аздап тотықсыздана алады.

Айнымалы токтың катодты жартылай периодта титан электродында сутек газының бөлінуі байқалады:



Бұл сәтте мырыш электроды айнымалы токтың анодты жартылай периодта болғанда, онда мырыштың тотығу реакциясы жүреді.



Электролит құрамы электрод поляризациясына және металдардың ерітіндіге өту формасына әсер ететін белгілі.

Ерітіндіде түзілген мырыш (II) иондары 1-реакция негізінде түзілген гидрототық иондарымен әрекеттесіп, нәтижесінде электролит көлемінде мырыш (II) гидрототығы түзіледі:



Айнымалы токпен поляризацияланған мырыштың еруіне, ерітінді температурасының әсері 20°–80°C аралығында зерттелінді (1-сурет). Ерітінді температурасының артуымен мырыш (II) қосылыстарының түзілуінің ток бойынша шығымы төмендейтінін байқадық. Біз алынған мәліметтер бойынша, ерітінді температурасы артқан сайын, мырыш электродтарының еруінің ток бойынша шығымы мәнінің төмендеуін, электродтар бетін тығыз қаптап қалатын мырыш сульфаты пленкасының түзілуімен байланысты деп жорамалдауға болады.

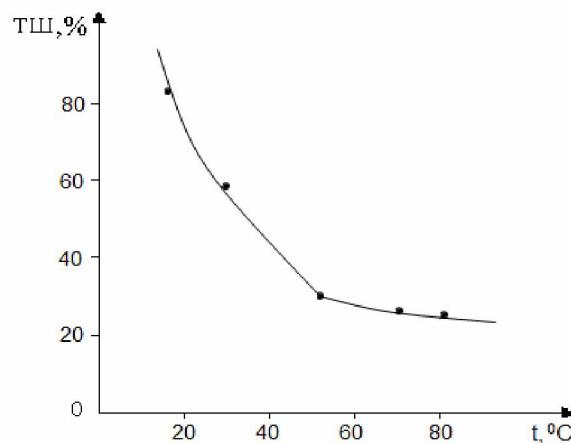
Түзілген гидрототықтар электролит температурасы 60–70°C жоғары кезде дегидратацияланып, мырыш (II) тотықтарына айналады:



Электролиз нәтижесінде түзілген тұнбаны сүзіп, кептіріп химиялық және рентгендіфазалық талдау жасалды. Зерттеу нәтижелері жоғарғы температурада мырыш тотығының түзілетінін көрсетеді.

Айнымалы токпен поляризацияланған мырыш электродының ерітінді температурасының өсуіне байланысты еру жылдамдығының төмендеуін былай да түсіндіруге болады. Температура өсken сайын, Нернст теңдеуі бойынша мырыштың тепе-тендік әлеуеті – он мәнге қарай ығысады, сол себепті мырыштың катод жартылай периодында электрод бетінде түзілген мырыш тотығының қайта тотықсыздану мүмкіншілігі жоғарылайды. Нәтижесінде мырыштың еру жылдамдығы төмендейді.

Жоғары температурада мырыш еруінің өнімі – мырыш (II) тотығы болып табылады.

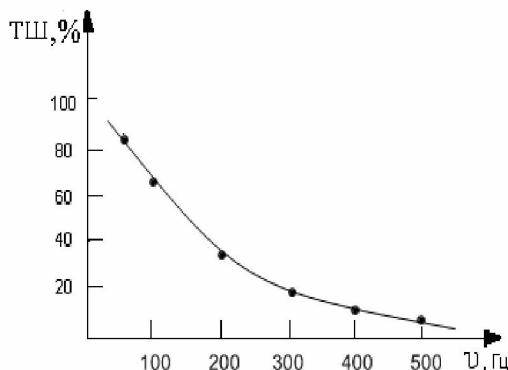


$i_{\text{Ti}} = 160 \text{kA/m}^2$, $i_{\text{Zn}} = 400 \text{ A/m}^2$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,5 \text{ M}$; $\tau = 0,5$ сағат

1-сурет. Мырыш еруінің ток бойынша шығымына (ТШ) электролит температурасының әсері

Тәжірибе барысында мырышты айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі еру жылдамдығына электрохимиялық тізбектен өтетін ток жиілігінің мардымды әсер ететіндігі анықталды (2-сурет). Ток жиілігінің артуымен мырыш еруінің ток бойынша шығымы төмендейді. Шамасы жоғары ток жиіліктерінде электродтың поляризациясы тез өзгеретіндіктен, мырыштың ионизациясына қажетті

анодты жартылай периодтың ұзақтығы жеткіліксіз болады деп жорамалдауға болады. Ток жиілігі 500Гц-тен жоғары болғанда, мырыш электродының еруінің ТШ мәні нөлге жақындайды.



$i_{Ti} = 160 \text{ kA/m}^2$; $i_{Zn} = 400 \text{ A/m}^2$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,5 \text{ M}$; $\tau = 0,5 \text{ сағат}$

2-сурет. Айнымалы токпен поляризацияланған мырыш электроды еруінің ток бойынша шығымына ток жиілігінің әсері

Мырыш электродын натрий сульфаты ерітіндісінде де асимметриялы айнымалы токпен поляризациялау арқылы металдың еру үрдісіне айнымалы токтың анодты және катодты жартылай периодтарындағы токтар амплитудасы мәндерінің әсері зерттелді. Айнымалы токтың бір жартылай периодындағы токтың амплитудасының мәнін тұрақты ұстап ($i = 1000 \text{ A/m}^2$), екіншісінің мәнін 0 – 1000 A/m^2 аралығында өзгерте отырып, мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымына әсері қарастырылды. Зерттеу нәтижелері көрсеткендегі, анодты жартылай периодтағы токтың мәні тұрақты болып, яғни тізбектен анодтық импульстік ток өткен кезде, натрий сульфаты ерітіндісінде мырыш еріп, мырыш (II) гидрототықтары (3)- реакция бойынша түзіліп, тұнбаға түсе бастайды.

Катодты жартылай периодындағы токтың мәнінің әсуі ($i = 0-1000 \text{ A/m}^2$), мырыштың еруінің ток бойынша шығымының төмендеуіне әкеледі (кесте). Натрий сульфаты ерітіндісінде мырыш еруінің ток бойынша шығымының мәнінің максимал мәні $i_a/i_k = 0,1$ ($100/1000 \text{ A/m}^2$) болғанда байқалады. Бұл кезде мырыш (II) гидрототығы түзілуінің ТШ – 82% құрады.

Кесте. Катодты және анодты жартылай периодтағы токтар амплитудасының (i_a/i_k) мырыш еруінің ток бойынша шығымына әсері ($i_a = 1000 \text{ A/m}^2$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ моль/л}$; $\tau = 0,5 \text{ сағ.}$)

i_a/i_k	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
TSH _{Zn(II), %}	82,0	78,2	65,6	13,1	6,8	2,0

Ал катодты жартылай периодтағы токтың мәнін тұрақты ұстап ($i_k = 1000 \text{ A/m}^2$), анодты жартылай периодтағы токтың мәнін 0-1000 A/m^2 аралығында өзгерктенде мырыштың нашар еритіндігі анықталды. Тек катодты және анодты жартылай периодтарының қатынасы i_k/i_a 1-ге тең болған жағдайда, яғни тізбектен симметриялы айнымалы ток өткен кезінде мырыш (II) гидрототығын түзе аздал еритіндігі байқалады.

Қорытындылай келе, зерттеу жұмысымызда натрий сульфаты ерітіндісінде мырыш электродының электрохимиялық еруіне ерітінді температурасының, айнымалы ток жиілігінің және анод, катод жартылай периодтағы ток мәндерінің ара қатынасының әсері алғаш рет зерттелінді. Айнымалы токпен поляризациялау кезінде мырыш электродының төменгі температурада мырыш гидрототығын және жоғары температурада мырыш тотығын түзе еритіндігі көрсетілді.

ӨДЕБИЕТ

1. Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтез их соединений. Алматы: Наука, 1990, 107с.

2. Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации промышленным переменным током // Материалы международной научно-практической конференции «Современные состояния и перспектива развития науки, образования в Центральном Казахстане». Караганда, 2008. С. 205-209.

3. Битұрсын С., Баешов А., Электрохимические поведения цинка в щелочной среде // Материалы международной научно-практической конференции «Комплексная переработка минерального сырья». Караганда, 2008. С. 431-433.

4. Исмаилова С.С., Жылдысбаева Г.Н., Баешов Э. Натрий сульфаты ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мырыштың еруі // КР Мемлекеттік сыйлығының лауреаты. Профессор Э.Баешовтың 60 жылдығына арналған Республикалық ғылыми-теориялық конференция. Кентай, 2006. 156 б.

LITERATURE

1. Baeshov A., Science, Almaty, **1990**. 107s. (in Russ).

2. Baeshov.A. Current status and prospects of development of science and education in central Kazakhstan." Karaganda, **2008**, pp. 205-209. . (in Russ).

3. Bityrsyn S., Baeshov A. Complex processing of mineral raw materials" Karaganda, **2008**, pp. 431-433. (in Russ).

4. Ismailova, S.S, Zhylysbayeva G.N., Baeshov A. Kentau, **2006**, 156 pp.(in Kaz).

Битұрсын С., Баешов А., Журинов М.

РАСТВОРЕНИЕ ЦИНКОВОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕСТАЦИОНАРНЫМ ТОКОМ В РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Исследовано электрохимическое поведение цинка в растворе сульфата натрия. Впервые показано, что при поляризации цинковых электродов в промышленном переменном током в растворе сульфата натрия, металл растворяется с образованием оксида цинка и гидроксида цинка с высокими выходами по току. Исследовано влияние различных параметров на выход по току образования оксидов и гидроксидов цинка.

Bitursyn S., Baeshov A., Zhurinov M.

DISSOLUTION OF ZINC ELECTRODE AND THE POLARIZATION CURRENT IN THE UNSTEADY SOLUTION OF SODIUM SULPHATE

Investigated the electrochemical behavior of zinc in a solution of sodium sulfate. It was shown that the polarization of zinc electrodes in industrial alternating current in a solution of sodium sulphate, the metal dissolves obrazovaniyaem with zinc oxide and zinc hydroxide with high output current. The effect of various parameters on the current efficiency of education oxides and hydroxides of zinc.