

С.С. БИТҰРСЫН, Ә.Б. БАЕШОВ, Г.Т. САРБАЕВА

*(Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты,
Алматы, Қазақстан)*

АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН МЫРЫШ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ НАТРИЙ КАРБОНАТЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЕРУІ

Аннотация

Бұл ғылыми еңбекте, натрий карбонаты ерітіндісіндегі мырыш электродының жиілігі 50Гц өндірістік айнымалы ток қатысындағы еру заңдылықтары зерттелінді. Мырыш электродтарының натрий карбонаты ерітіндісінде мырыш гидроксиді $Zn(OH)_2$ ал жоғарғы температураларда ZnO қосылыстарын түзе электрохимиялық еруінің заңдылықтары анықталып, оларға әртүрлі факторлардың әсері қарастырылды.

Кілт сөздер: айнымалы ток, мырыш, мырыш гидроксиді, поляризация, электрохимия.

Ключевые слова: переменный ток, нестационарный ток, цинк, гидроксид цинка, поляризация, электрохимия.

Keywords: AC, no steady-state current, zinc hydroxide, zinc, polarization, electrochemistry.

Қазіргі таңда электрохимиялық жолмен стационарлы емес ток қатысында таза металл қосылыстарын алу әдістері жедел дамып келе жатқан бағыттардың бірі екендігі көптеген әдебиеттерде атап көрсетілген [1-5].

Электрохимиялық синтез әдісінің дамуы – ғылыми техниканың өркендеуі мен өндірілген өнімнің сапасының және өнімділігінің артуына септігін тигізе отырып, түрлі өндіріс салалары мен халықшаруашылығының өркендеуіне өз үлесін қоса алады. Электрохимиялық процестер –көптеген жаңа технологиялық өндіріс орындарының негізін қалауда өз орнын алып келеді.

Кейінгі кезде электрохимиялық процестердің тиімді әрі өнімді жүруін арттыру үшін стационарлы емес ток көзінің түрлерін пайдалану бағытында көптеген ғылыми жұмыстар жүргізілуде [1-5].

Ұсынылып отырған жұмыста алғаш рет мырыш электродтарының натрий карбонаты ерітіндісінде жиілігі 50 Гц өндірістік синусоидалы айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық еруі зерттелінді. Стационарлы емес токпен поляризациялау кезінде еріген мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымына – мырыш және титан электродтарындағы ток тығыздығының, натрий карбонаты концентрациясының, электролиз ұзақтығының, электролит температурасының және айнымалы ток жиілігінің әсерлері қарастырылды.

Тәжірибелер сыйымдылығы 300 мл электролизерде, бөлме температурасында жүргізілді. Электродтар тазалығы - 99,98% мырыш пластинасынан және титан (98,45%) сымынан дайындалды. Мырыш электродтарының салмақтарының өзгеруіне қарап, мырыштың еруінің ток бойынша шығымы есептелінді. Ток бойынша шығым айнымалы токтың анод жартылай периодына есептелінді.

Екі бірдей мырыш электродтарын айнымалы токпен карбонатты ерітіндіде поляризациялағанда, олардың беті сол мезетте-ақ тотықтық, қабатпен қапталып тізбектен айнымалы токтың өтуін тежейді, электродтардың мардымды еруі байқалмайды. Осындай пассивті күйге келген мырышты белсендіру үшін, яғни мырыш электродтарын электрохимиялық жолмен еріту үшін электродтардың біреуі титан электродымен алмастырылды. Бұл кезде мырыштың қарқынды түрде еріп, мырыш (II) гидроксиді түзілетіні байқалады. Мырыш электродтарының айнымалы ток кезіндегі электрохимиялық еруі бірқатар электрохимиялық параметрлерге тәуелді зерттелінді.

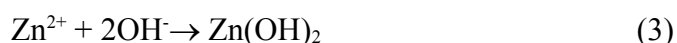
Мырыш және титан электродтарын бейтарап немесе әлсіз негіздік ортада айнымалы токпен поляризациялағанда анодтық жартылай периодта мырыш электроды (1) реакция бойынша ери алады:



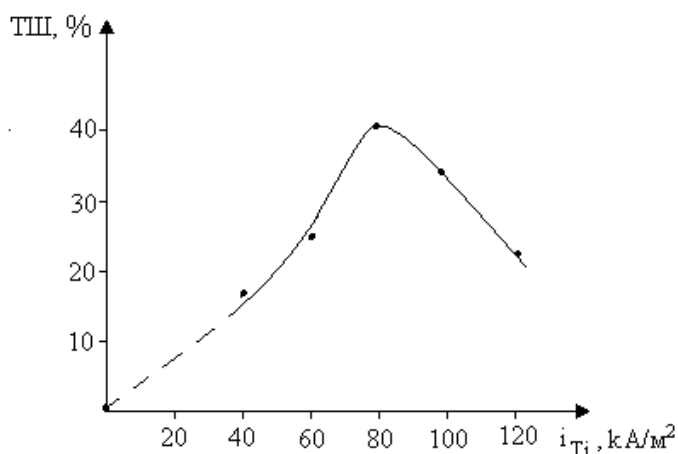
Бұл кезде титан электроды айнымалы токтың катодтық жартылай периодында болып, оның бетінде сутегі газы түзіліп, ерітіндіде гидроксид иондары жинақталады:



Электролиз кезінде түзілген мырыш иондары ерітіндідегі гидроксид иондарымен әрекеттесіп, нәтижесінде натрий гидроксиді қосылысы ақ тұнба түрінде электролизер түбіне шөгеді:

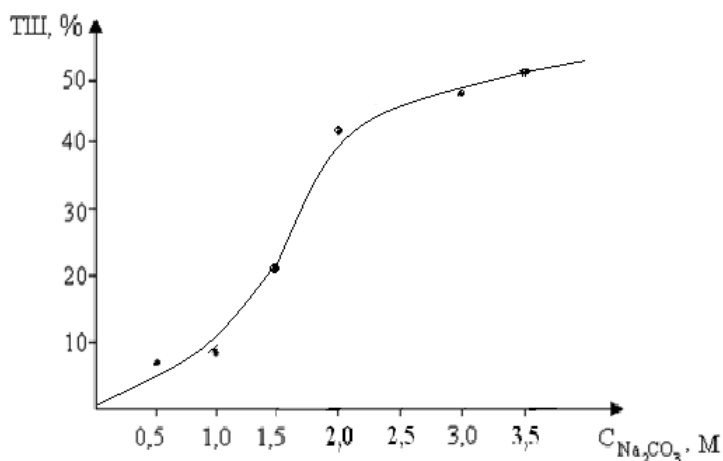


Натрий карбонаты ерітіндісінде мырыш электродтарын айнымалы токпен поляризациялағанда, мырыш (II) ионы түзілуінің ток бойынша шығымына титан электродына берілген ток тығыздығының әсері 40–120 кА/м² аралығында қарастырылды (1-сурет). Мырыш электродындағы ток тығыздығы тұрақты етіп ұсталды. Титан электродындағы ток тығыздығының артуына сәйкес, бастапқыда мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымы артады. Себебі бұл кезде электрод потенциалы айнымалы токтың анод жартылай периодында Тафель теңдеуіне сәйкес оң бағытқа қарай ығысады. Мырыштың гидроксид қосылысын түзе еруінің ток бойынша шығымының максимум мәні титан электродында 80 кА/м² кезінде 39-44% құрады. Титан электродындағы ток тығыздығын одан әрі арттыру мырыш электродының (1) реакция бойынша еруін төмендетеді. Мырыш гидроксидінің ток бойынша шығымының алғашқыда жоғарылап сонан соң төмендеуін, осы титан электродының бетінде вентильдік қасиетке ие тотықтық қабаттың түзілу жылдамдығының артуымен және оның қасиетімен түсіндіруге болады. Айнымалы токтың анод жартылай периодта титан бетінде оның вентильдік қасиеті бар титан тотығы (Ti_xO_y) түзіліп, электрохимиялық тізбектен токтың өтуін нашарлатады.



Сурет 1. Мырыш еруінің ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері: $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,0 \text{ м}$, $\tau = 0,5 \text{ сағ}$, $t = 20^\circ\text{C}$

Мырыш электроды еруінің ток бойынша шығымына натрий карбонаты концентрациясының әсері 2-суретте көрсетілген. Айнымалы токпен поляризациялау кезінде мырыш гидроксидін түзілуіне натрий карбонатының концентрациясы айтарлықтай әсерін тигізеді. Na_2CO_3 ерітіндісінің концентрациясы $0,1-3,5 \text{ М}$ аралығында Zn^{2+} иондары түзілуінің ток бойынша шығымы біртіндеп өседі. Натрий карбонаты концентрациясының мәні $3,5 \text{ М}$ болғанда, мырыштың $\text{Zn}(\text{OH})_2$ қосылысын түзе еруінің ток бойынша шығымы 50% асады.

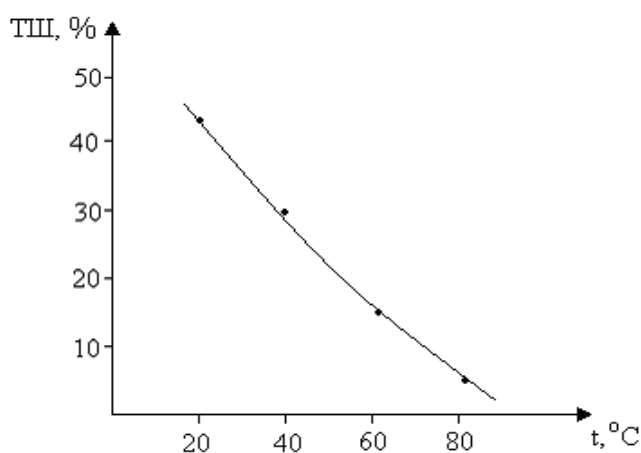


Сурет 2. Мырыш еруінің ток бойынша шығымына натрий карбонаты концентрациясының әсері: $i = 80 \text{ kA/m}^2$, $\tau = 0,5 \text{ сағ}$, $t = 20^\circ\text{C}$

Натрий карбонаты тәрізді әлсіз негіздік орталарда мырыштың электрохимиялық еруін карбонат-иондарының активтілігімен түсіндіру қиындау. Электролиз кезінде жүретін электрохимиялық процеске су молекуласы да активті қатысады. Сутегі иондарының разрядталу есебінен ерітіндінің рН мәні артады, яғни ерітіндінің сілтеленуі жүреді. Металдық мырыштың амфотерлік қасиеті болғандықтан, сілтіленген ерітінділерде натрий карбонатының ерігіштігі артады. Одан басқа, ерітіндіде түзілген OH^- иондары металдық

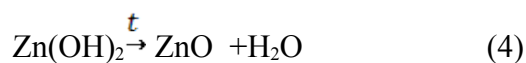
кристалдық торын бұзуға қатысады деп жорамалдауға болады. Ерітіндінің карбонат-иондарымен онан әрі қанығуы металл бетінде тотық қабатының түзілуіне жағдай туғызып, нәтижесінде қорғаныштық қабат қалыңдығының артуымен, металдың ион түзе еруі қиындай бастайды, ал бұл құбылыс өте жоғары ток тығыздықтарында байқалады.

Мырыш электродының электрохимиялық қасиетін әлсіз негіздік қасиеті бар натрий карбонаты тұзы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі еруіне электролит температурасының әсері 20-80°C аралығында жүргізілді. Зерттеу нәтижелері, электролит температурасының электродтық процестерге елеулі әсері бар екенін көрсетіп отыр. Электролит температурасының жоғарылауы мырыш (II) иондары түзілуінің ток бойынша шығымын мардымды төмендетеді. Бұл құбылысты, анод жартылай периодында оттегі газының түзілу аса кернеулігінің төмендеуімен және түзілген мырыш иондарының катод жартылай периодында қайта тотықсыздануына байланысты деп түсіндіруге болады.



Сурет 3. Мырыш (II) иондары түзілуінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері: $i_{Ti} = 80 \text{ кА/м}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,0 \text{ м}$, $\tau = 0,5 \text{ сағ}$

Жоғары температурада (3) реакция бойынша түзілген мырыш гидроксиді дегидратацияланып мырыш тотығына өтеді.

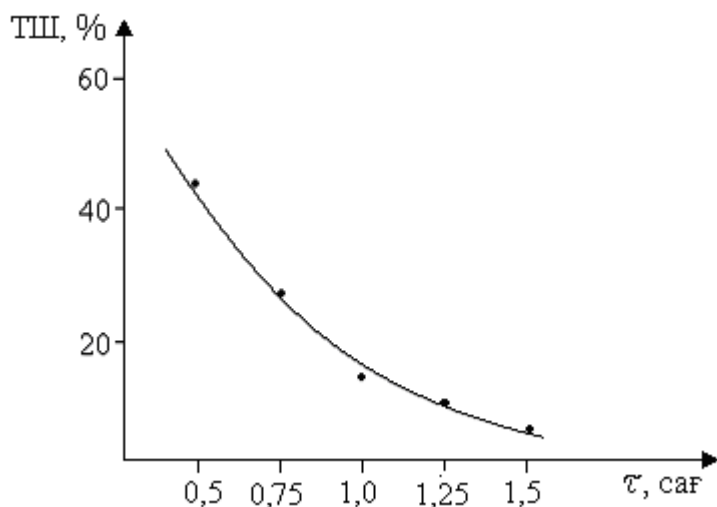


Электрод бетінде түзілген мырыш тотығының тығыз қабаты, метал еруінің ток бойынша шығымын 42% -дан 4% -ға дейін күрт төмендетеді.

Электролиз уақытының ток бойынша шығымға әсері 4-суретте көрсетілген. Электролиз уақытының артуымен, мырыш (II) иондары түзілуінің ток бойынша шығымы да бірте-бірте төмендеп, соңында минимальды мәніне жетеді. Өйткені электролиз уақытының артуымен ерітіндідегі карбонат-иондарының концентрациясы төмендеп, онан басқа электрод бетінде мырыш гидроксидінің тығыз жұқа қабаты электрод бетін қаптап, мырыштың екі валентті ион түзе еруін тежеп, пассивтелінеді.

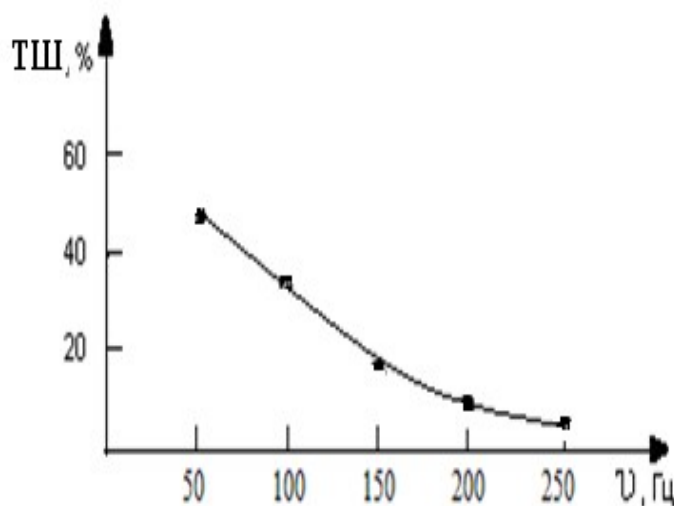
Жоғарыда жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижесі бойынша мырыш және титан электродтарын айнымалы токпен поляризациялағанда, натрий карбонаты ерітіндісінде

электролит температурасына тәуелді $Zn(OH)_2$ немесе ZnO қосылыстары түзілуінің оңтайлы жағдайлары анықталды.



Сурет 4. Мырыш (II) иондары түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз уақытының әсері

5 - суретте мырыш (II) ионының түзілуінің ток бойынша шығымына айнымалы ток жиілігінің (20-500 Гц) әсері келтірілген.



Сурет 5. Мырыш (II) иондары түзілуінің ток бойынша шығымына айнымалы ток жиілігінің әсері

Ток жиілігі артуымен ток бойынша шығым төмендеп, 250 Гц кезінде ең төменгі мәніне жетеді. Бұл құбылысты былай түсіндіруге болады: төменгі ток жиіліктерінде анодтық жартылай периодта электродтың бетінде пайда болған $Zn(II)$ иондары ерітінді көлеміне диффузияланып, ерігіштік көбейтіндісі төмен мырыш гидроксиді

түзіледі. Ал жоғары ток жиіліктерінде анодтық жартылай периодта электрод бетінде пайда болған Zn (II) иондары ерітіндіге өтіп үлгермейді де катод жартылай периодында қайтадан мырышқа дейін тотықсызданады.

Қорыта айтқанда жиілігі 50Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған мырыш электродының натрий карбонаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті алғаш рет зерттелді. Бұл кезде мырыш электродынан еріп, мырыш гидроксидін, ал жоғары температурада мырыш оксидінің түзілетіндігі анықталды.

ӘДЕБИЕТ

1 Korobochkin. B, Production of zinc oxide electrolysis with alternating current, Dep. in VINITI 08.12.94. Number 2849-V94.

2 Шульгин Л.П. Перенапряжение электродных реакций в растворах при прохождении симметричного переменного тока // Журн. физической химии.- 1979,- Т53. № 8,- С.2048-2052.

3 Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. - 2011. № 2, - 3-23с.

4 Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации промышленным переменным током. Материалы Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы развития науки, образования в Центральном Казахстане», Караганда, 2008, -209-214с.

5 Баешов А. Применение новых электрохимических методов в решении проблем металлургии, химии и экологии. Труды Международной школы-семинара «Проблемы электрохимии XXI века», Алматы, 2007, -37-47с.

REFERENCES

1 Korobochkin. B, Production of zinc oxide electrolysis with alternating current, Dep. in VINITI 08.12.94. Number 2849-V94.

2 Shulgin LP Over-voltage electrode reactions in solution by passing a symmetrical AC // Zh. physical chemistry. - 1979 - T 53. Number 8 - S.2048-2052.

3 Baeshov AB Electrochemical processes in the time-dependent polarization currents // Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series. - 2011. Number 2, - 3-23с.

4 Baeshov A. Electrochemical polarization processes at industrial alternating current. International scientific and practical conference "Current state and prospects of development of science and education in Central Kazakhstan", Karaganda, 2008-209-214с.

5 Baeshov A. Application of new electrochemical methods in solving problems of metallurgy, chemistry and ecology. Proceedings of the International School-Seminar "Problems of Electrochemistry, the twenty-first century", Almaty 2007-37-47с

*Битурсын С., Баешов А.Б., Сарбаева Г.Т.
(Институт Органического катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского, г.Алматы,
Казахстан).*

РАСТВОРЕНИЕ ЦИНКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРЕ КАРБОНАТА
НАТРИЯ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Резюме

Приведены закономерности растворения цинка при поляризации переменным током частотой 50 Гц в растворе карбоната натрия. Рассмотрены влияние различных параметров на выход по току растворение цинка: плотности тока на электродах, концентрация электролита, продолжительность электролиза и температура электролита. Установлено, что при поляризации переменным током цинкового электрода в растворе карбоната натрия электрод растворяется с образованием гидроксида цинка, а при более высоких температурах гидроксид цинка дегидрируется до оксида цинка.

Ключевые слова: переменный ток, нестационарный ток, цинк, гидроксид цинка, поляризация, электрохимия.

*BitursynS., BaeshovAB, SarbaevaGT
(Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry D.V.Sokolskogo,*

Almaty, Kazakhstan).

DISSOLUTION ZINC ELECTRODE IN SODIUM CARBONATE SOLUTION

AND THE POLARIZATIONAL TERNATING CURRENT

Summary

The article deals with the process of electrochemical dissolution of zinc polarization alternating current chaste toy 50 Hz in a solution of sodium carbonate. The influence of various parameters on the current efficiency of zinc dissolution: the current density at the electrodes, electrolyte concentration, duration and temperature of the electrolysis of the electrolyte. Found that when a solution of sodium carbonate, sodium hydroxide is formed, and at high temperatures the zinc oxide forming compound.

Keywords: AC, no steady-state current, zinc hydroxide, zinc, polarization, electrochemistry.

Поступила 24.07.2013 г.