

ӨОЖ 541.135.7:669.35'5

*Р.Н. Нұрділлаева¹, А.С. Кадирбаева²¹Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Қазақстан, Түркістан қ.²Қазақстан-Британ техникалық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

*E-mail: nraushan@bk.ru

Константин электродының электрхимиялық еру ерекшелігін айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттеу

Константин электродының электрхимиялық қасиеті тұз қышқылы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттелді. Құйманың еру үрдісіне негізгі электрхимиялық параметрлердің (титан және константин электродындағы ток тығыздықтарының, электролит концентрациясының, ерітінді температурасының, айнымалы ток жиілігінің) әсерлері қарастырылып, оның электрхимиялық еруінің оңтайлы жағдайы қалыптастырылды. Электролиз жағдайына байланысты константин электродының мыс (I) және никель (II) иондарын түзе ерітіндігі анықталды.

Түйін сөздер: айнымалы ток, константин электроды, титан электроды, электролиз, поляризация, ток бойынша шығым.

R.N. Nurdillayeva, A.S. Kadirbayeva

Confirmation of 17 β -methyl-5 β -androst-1-ene-3 α ,17 α -diol metabolite of methandienone in urine by triple quadrupole mass-selective detector gas chromatography (gc/ms/ms) methods

The electrochemical behavior of Constantine electrode in hydrochloric acid solution by polarization of an alternating current by frequency of 50 Hz was studied. It was considered the influence of main electrochemical parameters (density of current on titanium and constantine electrodes, concentration of electrolyte, temperature of solution, frequency of an alternating current) on the process of alloy dissolution. The optimal parameters of the electrochemical dissolution of Constantine electrode were established. It was shown that depending on the electrolysis condition the constantine electrode are dissolving with forming ions of copper (I) and nicel (II).

Keywords: an alternating current, titanium electrode, constantine electrode, electrolyze, polarization, current output.

Р.Н. Нурдиллаева, А.С. Кадирбаева

Исследование особенностей электрохимического растворения константинового электрода при поляризации переменным током

Исследовано электрохимическое свойство константина в солянокислом растворе при поляризации переменным током частотой 50 Гц. Рассмотрены влияние основных электрохимических параметров (плотности тока на латунном и титановом электродах, концентрации электролита, температуры раствора, частоты переменного тока) на процесс растворения сплава и установлены оптимальные параметры электрохимического растворения константина. Выявлено, что в зависимости от условий электролиза константиновый электрод растворяется с образованием ионов меди (I) и никеля (II).

Ключевые слова: переменный ток, константиновый электрод, титановый электрод, электролиз, поляризация, выход по току.

Кіріспе

Қазіргі таңда металдар жеке, таза күйінде сирек қолданылады, себебі ғылым мен техниканың талабын жеке металдардың қасиеттері қанағаттандыра алмайтын болды. Металдарды араластырып құйма жасай отырып, құймалардың құрамын қажетке сәйкес өзгерту арқылы, техниканың талабына сай, арнаулы қасиеті бар

құймалар алуға болады. Осыған орай, жер жүзінде өндірілетін металдардың дені түрлі құймалар жасауға жұмсалады.

Құйма қалдықтарын өндеу, оларды екіншілік шикізат ретінде пайдалану және олардан бағалы компоненттерді бөліп алудың тиімді әдістерін жасау мәселелері өзекті болып отыр. Түсті металдар құйма қалдықтарын өндеуде және олардан бағалы компоненттерді бөліп

алуда кешегі күнге дейін қолданылып келген реагенттік және пирометаллургиялық әдістер көп сатылы және реагенттер шығынын, арнаулы қондырғылармен жоғары температуралы режимді қажет етеді [1]. Осы мәселелерді шешуде, құйма қалдықтарын өңдеу үшін электрохимиялық әдістерді қолдану перспективті бола алады. Электрохимиялық әдісті қолдану - реагенттер шығынын төмендетуге және технологиялық схеманы қарапайым етуге мүмкіндік береді [2].

Константин - мыс негізіндегі (59%) құрамында никель (39-41%) және марганец (1-2%) қоспасы бар термотұрақты құйма. Константин термопаралар, реостаттар және жұмыс істеу температурасы 400-500°C-қа дейін жететін қыздыру элементтерін, нақтылығы жоғары өлшеуіш құралдар жасауда жиі қолданылады [3].

Қазіргі кезде стационарлы емес ток режимін электрохимиялық технологиялардың өндірістерінде қолдану көп қызығушылық тудырады. Электрохимиялық тізбекте стационарлы емес тоқты қолдану электролиттегі түрлі электрохимиялық реакциялардың бағытты жүруіне, электрод - электролит фазаралық шекарасында және жүріп жатқан электрохимиялық реакциялардың механизмін терең зерттеуге, сонымен қатар, оңтайлы технологиялық үрдістерді ұсынуға мүмкіндік береді [4-6].

Осыған орай, константин электродын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық еру ерекшелігі зерттелді.

Тәжірибелік бөлім

Зерттеу нысаны

Мыс және никель құймасы - константин электроды (рентгенфазалық және спектральді анализ нәтижелері бойынша анықталған құрамы: Cu – 59,8%, Ni – 39,2%, қоспалар мөлшері - Mn 1%), оның әртүрлі ортадағы айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті.

Зерттеу әдістемесі

Электролиз процестері, біздің алдыңғы жұмысымызда [7] келтірілген сыйымдылығы 100 мл-лік термостатты шыны электролизерде тұз қышқылды ерітіндісінде жүргізілді. Зерттеу жұмыстарын тұрақты температурада жүргізу үшін ІТЖ-0-03 маркалы термостатпен жабдықталған арнайы ЯСЭ-2 маркалы электрохимиялық ұяшығы қолданылды. Айнымалы ток

көзі ретінде В-24 маркалы қондырғы қолданылды. Тізбек арқылы өткен электр тогының күші Э59/104 маркалы амперметрмен өлшеніп, айнымалы кедергі арқылы реттеліп отырды. Электрохимиялық тізбекке айнымалы ток синусоидасының ауытқуын анықтау үшін С-1-77 маркалы универсалды осциллограф және айнымалы токтың әртүрлі жиіліктерін алу үшін, ГЗМ-231286 дыбыстық генераторы қолданылды. Тізбектегі кернеу Э-59 вольтметрмен өлшенді. Электродтар ретінде титан сымы (ауданы $3 \times 10^{-6} \text{ м}^2$) және константин электродынан жасалған өлшем $6 \times 10^{-4} \text{ м}^2$ тік бұрышты пластинкасы қолданылды.

Константин электродының еруі – салмақтық әдіс бойынша және электролизден кейінгі электролиттегі мыс (I) иондарының мөлшері химиялық және потенциометрлік [8], ал никель (II) иондарының мөлшері фотоколориметрлік анализ әдісі бойынша анықталды [8-10].

Мыс (I) және никель (II) иондарының түзілуінің және константин электродының еруінің жалпы ток бойынша шығымы (ТШ), айнымалы токтың анодты жартылай периоды бойынша есептелді.

Нәтижелерді талқылау

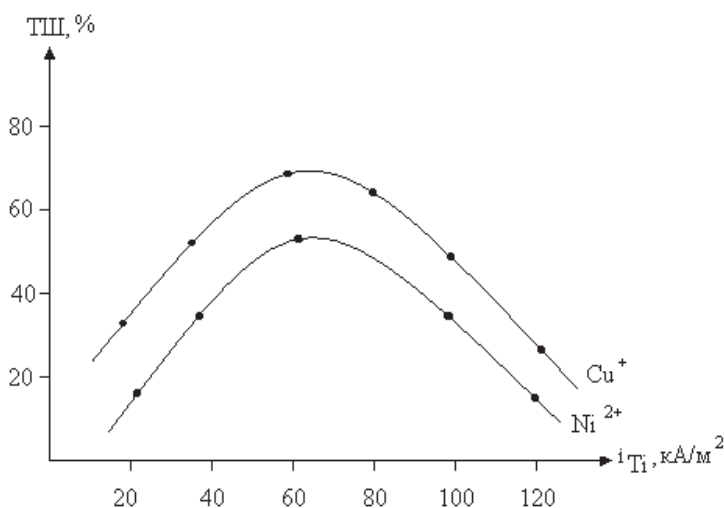
Зерттеу жұмысымызда жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған константин электродының тұз қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық еру ерекшелігі зерттелді. Электродтық үрдістерге негізгі электрохимиялық параметрлердің: титан және константин электродтарындағы ток тығыздықтарының, электролит концентрациясының, ерітінді температурасының, айнымалы ток жиілігінің, электролиз ұзақтығының әсерлері қарастырылды. Салыстыру мақсатында, тұрақты токпен поляризациялау кезіндегі ток тығыздықтарының әсерлері қарастырылды.

Гальваностатикалық жағдайда жүргізілген тәжірибе нәтижелері, жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялау барысында жүретін электродтық үрдістердің артықшылығын көрсетті.

Алдын ала жүргізілген тәжірибелер нәтижесі, 0,5 моль/л тұз қышқылы ерітіндісінде, екі электрод ретінде де константин пластинкасын пайдаланып, айнымалы токпен поляризациялаған кезде, құйманың іс жүзінде ерімейтіндігін, яғни константин электродының еруі өте төмен ток бойынша шығыммен жүретіндігін көрсетті.

Мысалы, ток тығыздығының әсерін 200-1200 А/м² аралығында зерттегенде, мыс (I) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымының максимум мәні түзілуінің ток бойынша шығымы 1,3%, ал константин электродының еруінің жалпы ток бойынша шығымы 1,5%-тен аспайтындығы анықталды. Константин электродының бірін титан сымымен алмастырған кезде, константин электродының мыс (I) және никель (II) иондарын түзе қарқынды еритіндігі байқалды. Бұл айнымалы ток электролиз режимінде титан электродының электрлік түзеткіш қызметін атқаруымен байланысты.

Константин электродының еруіне, титан электродындағы ток тығыздығының әсері зерттелінді (1-сурет). Суретте көрсетілгендей, титан электродындағы ток тығыздығын жоғарылатқанда, Cu(I) және Ni(II) иондары бойынша ток бойынша шығымы максимум арқылы өтеді. Ток тығыздықтары 20-60 кА/м² аралығында ток бойынша шығымның өсуін, анодты жартылай периодта титан электродының бетінде «вентильдік», яғни «жартылай өткізгіштік» қасиеті бар жартылай өткізгіштік қызмет атқаратын оксидтік қабаттың түзілуімен түсіндіруге болады.



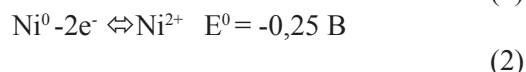
$$i_k = 200 \text{ А/м}^2, [\text{HCl}] = 0,5 \text{ М}, t = 0,5 \text{ с.ағ.}$$

1-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған константин электродының еруінің ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері

Әдетте, «вентильдік» әсер асимметриялық кедергіге тән деп есептелінеді, ол негізінен анодты жартылай период кезінде титан электродында электр тогының өтуіне кедергі жасайтын оксидтік қабаттың түзілуі нәтижесінде пайда болады. Осылайша, айнымалы токпен поляризациялау кезінде электродтарда токтың тура және кері бағытта өтуі үшін бірдей емес жағдай туындайды. Бұл кезде титан электроды электрлік түзеткіш және көмекші электрод қызметін атқарады.

Катодты жартылай периодта титан электродында сутектің бөлінуі байқалады. Бұл сәтте

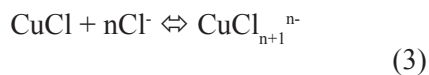
анодты жартылай периодта болатын константин электродының мыс(I) және никель(II) иондарын түзе еруі жүреді:



Электролит құрамы – электрод концентрациясына және металдардың ерітіндіге өту валенттілігіне әсер ететіні белгілі. Осыған орай, тұз қышқылы ерітіндісінде константин

құрамындағы мыстың ионизациялануы (1)-ші реакция бойынша жүреді.

Түзілген CuCl суда нашар ериді, бірақ тұз қышқылды ортада олар әртүрлі құрамдағы ерігіш хлорид комплекстерін түзеді [11]:

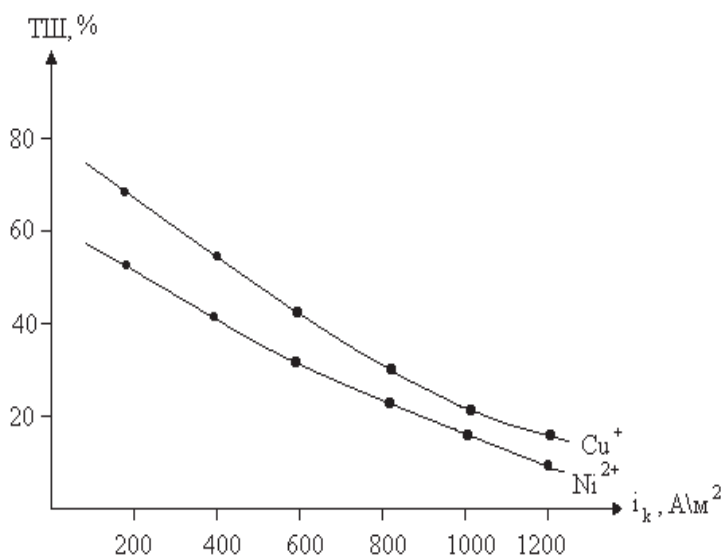


Сонымен қатар, түзілген Cu^+ иондары келесі реакция бойынша Cu^{2+} иондарына тотығуы мүмкін:



Титан электродындағы ток тығыздығын одан ары жоғарылату ток бойынша шығымның төмендеуіне әкеледі. Бұл, жоғары ток тығыздықтарында, қосымша реакция – сутегінің тотықсыздану реакциясының өсуіне байланысты. Нәтижесінде жоғарғы ток тығыздықтарында титан электродының бетіндегі оксидтік қабаттың құрылымы борпылдақ, жартылай өткізгіштік қасиеті нашар болып, тізбекте токты нашар өткізуімен түсіндіруге болады.

Тұз қышқылды ортада константин электродының еруінің ток бойынша шығымына константин электродындағы ток тығыздығының әсері де зерттелінді. Ток тығыздығын арттырғанда, мыс(I) және никель(II) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы кемитіні анықталды (2-сурет).



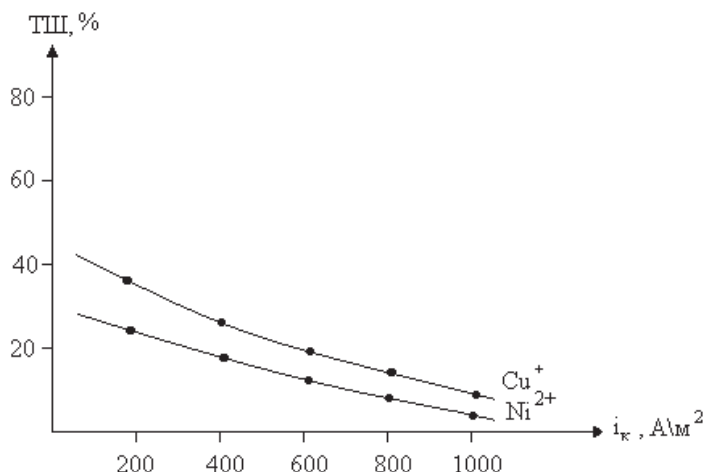
$i_{\text{т}} = 60 \text{ кА/м}^2$, $[\text{HCl}] = 0,5 \text{ М}$, $t = 0,5 \text{ с}$.

2-сурет – Константин электродының еруінің ток бойынша шығымына константин электродындағы ток тығыздығының әсері

Бұл ток тығыздығының артуымен, қосымша реакциялардың жылдамдығының өсуімен байланысты. Сонымен қатар, ток тығыздығының артуымен константин электродының нашар еритінін бір валентті мыс хлоридінің электрод бетіне адсорбциялануы нәтижесінде пассивтеліп, құйманың еруінің ток бойынша шығымы кемиді.

Салыстыру мақсатында, константин электро-

дының тұрақты токпен поляризациялау барысындағы электрохимиялық қасиеті зерттелді. 3-суретке сәйкес, тұрақты ток тығыздығының мәнін арттырған сайын, константин электродының мыс (I) және никель (II) иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымы кемиді. Зерттеу нәтижелері константин электроды тұрақты токпен поляризациялағанда төменгі ток бойынша шығыммен еритіндігін көрсетті.

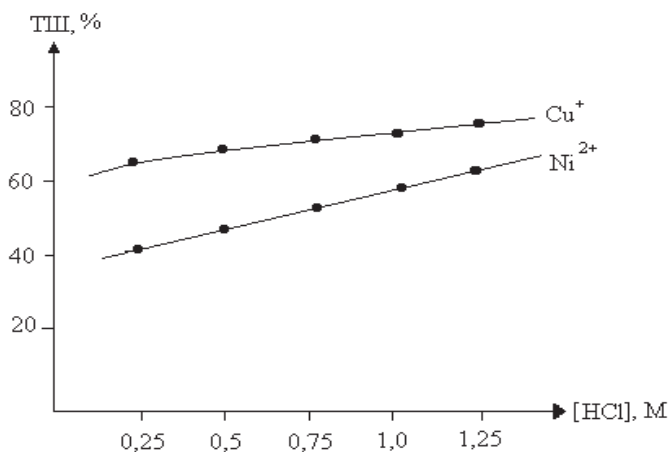


$$i_{Ti} = 60 \text{ кА/м}^2, [\text{HCl}] = 0,5 \text{ M}, t = 0,5 \text{ сағ.}$$

3-сурет – Тұрақты токпен поляризацияланған константин электродының еруінің ток бойынша шығымына константин электродындағы ток тығыздығының әсері

Айнымалы токпен поляризацияланған константин электродының электрохимиялық еру ерекшелігі 0,25-1,25 М концентрация аралығында зерттелді (4-сурет). Тұз қышқылы концентрациясының артуымен $Cu(I)$ иондарының және $Ni(II)$ иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы өседі. Бұл заңды құбылыс, яғни, анионның концентрация өсуімен, оның тотықтырғыштық қасиеті де арта-

ды. Әрі қышқыл концентрациясының артуымен оның электр өткізгіштігі жоғарылайды. Бұл негізгі үрдістің жылдамдығының өсуіне септігін тигізеді. Константин электродының қышқыл концентрациясына тәуелділігінен реакция реті есептелді. Мыс(II) иондары түзілуінің реакция реті 1,05 мәнді, никель(II) иондарының түзілуінің реакция реті 0,98 мәнді көрсетті.

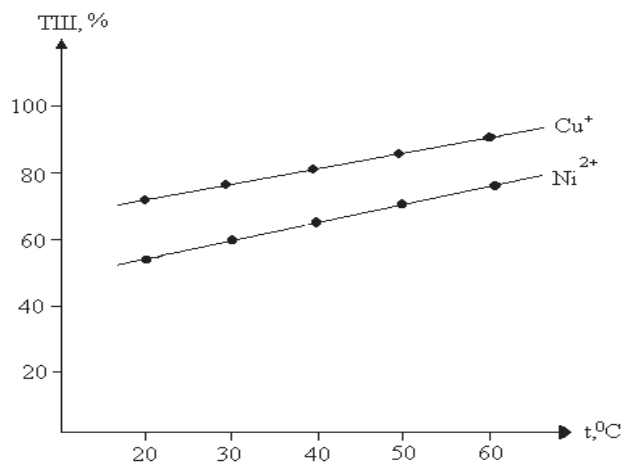


$$i_k = 200 \text{ A/м}^2, i_{Ti} = 60 \text{ кА/м}^2, t = 0,5 \text{ сағ.}$$

4-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған константин электродының еруінің ток бойынша шығымына ерітінді концентрациясының әсері

Константин электродының ток бойынша шығымына ерітінді температурасының әсері зерттелінді (5-сурет). Ерітінді температурасы артқан сайын Cu(I) және Ni(II) иондары иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы өседі. Ерітінді температурасының жоғарылауымен, потенци-

алы теріс металл – никельдің сутегі атомдарымен әсерлесіп, ионизациялануы жеңілдейді. Бұл құйманың электрохимиялық жолмен еруімен қатар, химиялық жолмен еруіне мүмкіндік береді. Бұл құбылыс құйма еруінің ток бойынша шығымның өсуіне әкеледі.



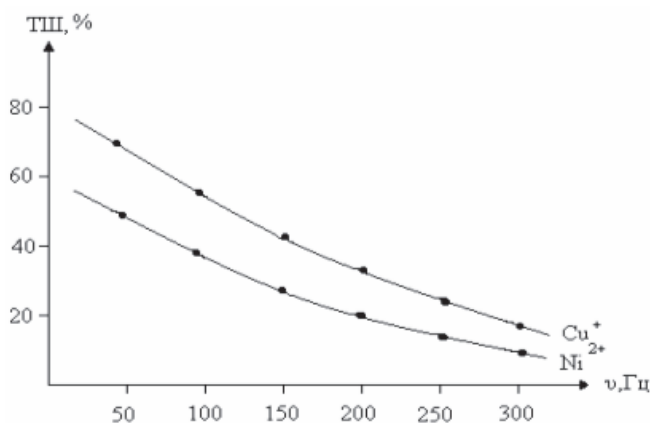
$i_k = 200 \text{ A/m}^2$, $i_{Ti} = 60 \text{ кA/m}^2$, $[\text{HCl}] = 0,5 \text{ M}$, $t = 0,5 \text{ сағ.}$

5-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған константин электродының еруінің ток бойынша шығымына ерітінді температурасының әсері

Температуралы-кинетикалық әдіспен анықталған құйма құрамындағы мыс иондарының активтендіру энергиясы $10,2 \text{ кДж/моль}$, ал никель иондарының активтендіру энергиясы $15,42 \text{ кДж/моль}$ шаманы құрады. Бұл жүріп жатқан

электрохимиялық реакцияның диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.

Айнымалы ток жиілігінің константиннің еруіне әсері мардымды екені байқалды (6-сурет). Ток жиілігі артқан сайын, мыс(I) және никель(II) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы кемиді.



$i_k = 200 \text{ A/m}^2$, $i_{Ti} = 60 \text{ кA/m}^2$, $[\text{HCl}] = 0,5 \text{ M}$, $t = 0,5 \text{ сағ.}$

6-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған константин электродының еруінің ток бойынша шығымына айнымалы ток жиілігінің әсері

Айнымалы ток жиілігін 50 Гц-тен 300 Гц аралығында зерттегенде, құйманың электрохимиялық еруі 300 Гц-ке жеткенде тіптен тоқтайды. Мұның себебі, жоғары ток жиіліктерінде периодтар өте тез өзгертіндіктен, құйма құрамындағы металдардың тотығу реакциясының жүруі үшін қажетті анодты жартылай периодтың ұзақтығын қамтамасыз ете алмайды. Анодты жартылай периодта құйма құрамындағы мыс(I) және никель(II) ион түріне өтіп, ерітінді көлеміне диффузияланып үлгермейді, ал катодты жартылай периодта – диффузиялық қабаттағы металл иондары кері тотықсыздану реакциясына қатысады. Бұл құбылыс циклді түрде қайталанып отырады. Сонымен қатар, ток бойынша шығымның төмендеуі, жиілікті жоғарылатқанда айнымалы токтың орташа амплитудасының төмендеуімен байланысты. Жоғары жиілікте түсірілген осциллограммалар осы пікірді дәлелдей түседі.

Қорытынды

Қорытындылай келе, жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған константин электродының тұз қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық еру ерекшелігі алғаш рет жүйелі түрде зерттелді. Зерттеу мәліметтері негізінде, айнымалы токтың анодты жартылай периодында титан электродының бетінде жартылай өткізгіштік қасиеті бар оксидті қабықша түзілу нәтижесінде константинның еруі активтелетіні анықталды. Айнымалы токпен поляризацияланған константин электродының электродының тұз қышқылды ортада еру процесіне негізгі электрохимиялық параметрлердің әсерлерін зерттеу нәтижесінде құйманың еруінің тиімді жағдайлары қалыптастырылды ($i_{Ti}=60$ кА/м²; $i_k=200$ А/м²; [HCl]=1,25 М; $t=60^\circ\text{C}$; $n=50$ Гц). Тиімді жағдайларда, тұз қышқылы ерітіндісінде мыс (I) және никель (II) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымдары сәйкесінше – 91% және 74% құрады.

Әдебиеттер

- 1 Бобович Б.Б., Девяткин В.В. Переработка отходов производства и потребления. – Справочное издание – М.: Интермед инженеринг, 2000. – С.9-10.
- 2 Нұрділлаева Р.Н. Жез қалдықтарынан мыс және мырышты бөліп алудың электрохимиялық тәсілін жасау // Оңтүстік Қазақстан ғылымы мен білімі. Химия, химиялық технология сериясы. – 2008. – №1(66). – Б.65 – 69.
- 3 Зелинская С.И. Свойства меди и ее сплавов. – Алма-Ата: Наука, 1989. –143 с.
- 4 Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 70 с.
- 5 Черненко В.И., Литовченко К.И., Папанова И.И. Прогрессивные импульсные и переметодовые режимы электролиза.- Киев: Наука думка, 1988.-171 с.
- 6 Нұрділлаева Р.Н., Бердібекова А, Төреханова Г. Айнымалы токпен поляризацияланған Cu-Ni құймасының электрохимиялық қасиеті // «Қазіргі Қазақстандағы инновациялық даму және ғылымның қажеттілігі» атты Жас ғалымдардың III Халықаралық ғылыми конференциясы. – 2009. – Б.139-142.
- 7 Кадирбаева А.С, Нұрділлаева Р.Н. Cu-Ni негізіндегі құймалардың электрохимиялық еру ерекшелігін айнымалы ток қатысында зерттеу // «Жас Ғалым» студенттер мен магистранттардың XIX ғылыми-теориялық конференциясының материалдары. – 2011. – Б.21-25.
- 8 Васильев В.П. Аналитическая химия. – В. 2 ч. Ч1. Гравиметрические и титриметрические методы анализа – М.: Высш. шк. 2003. – 320 с.
- 9 Макаров Г.В. Количественное определение одновалентной меди в присутствии двухвалентной сероокислой среде // Гидрохимические процессы в щелочной среде. – 1970. – С. 40-47.
- 10 Бабко А.К., Пилипенко А.Г. Колориметрический анализ – М.: Гос.НТИ химической литературы. – 1991. – 408 с.
- 11 Астахова Р.К., Красиков Б.С. К вопросу об электрохимическом поведении меди в солянокислых электролитах // Журн. прикл. химии. – 1971. – Т. 44. – № 2. – С. 363-371.

References

- 1 Bobovich B.B., Devyatkin V.V. Perarabotka otkhodov proizvodstva i potreblenya. – Spravochnoye izdanye – M.: Intermedinzhenering, 2000. – S.9-10.
- 2 Nurdillayeva R.N. Zhez kaldiktarinan mis zhane mirishti bolip aludin elektrokhimialik tasilin zhasay // Ontustik Kazakhstan gili mi men bilimi. Khimya, khimyalik tekhnologiya seryasi. – 2008. – №1(66). – B.65 – 69.
- 3 Zelinskaya S.I. Svoistva medi i ee splavov. – Alma-Ata: Nauka, 1989. –143 s.
- 4 Shulgin L.P. Elektrokhimicheskie protsessi na peremennom toke. – L.: Nauka, 1974. – 70 s.
- 5 Chernenko V.I., litovchenko K.I., Papanova I.I. Progressivnye impulsnye i peremennotokovye rezhimi elektroliza.- Kiev: Nauka dumka, 1988.-171 s.

6 Nurdillayeva R.N., Berdibekova A, Torehanova G. Aynimali tokpen polyarizatsialangan Cu-Ni kuymasini elektrokhimiyalik kasieti // «Kazirgi Kazakhstandagi innivatsialik damu zhane gilmnin kazhettiligi» atti Zhas galimdardin III Khalikaralik gilimi konverentsiasi. – 2009. – B.139-142.

7 Kadirbayeva A.S, Nurdillayeva R.N. Cu-Ni negizindegi kuymalardin elektrokhimiyalik eru ereksheligin aynimali tok katisinda zerttey // «Zhas Galim» studentter men magistranttardin XIX gilimi-teoriyalik konferentsiasinin materialdari. – 2011. – B.21-25.

8 Vasilev V.P. Analitikalik khimya. – V. 2 ch. Ch1. Gravimetricheskie i titrimetritseskie metodi analiza – M.: Vish. shk. 2003. – 320 s.

9 Makarov G.V. Kolichestvennoe opredelenie odnovalentnoy medi v prisutstvii dvukhvalentnoy sernokisloy srede // Gidrokhimicheskoye protsessi i shchelochnoy srede. – 1970. – S. 40-47.

10 Babko A.K., Pilipenko A.G. Kolorimetricheskii analiz – M.: Goc.NTI khimicheskoi literaturi. – 1991.- 408 s.

11 Astakhova R.K., Krasikov B.S. K voprosu ob elektrokhimicheskom povedenii medi v solyanokislich elektrolitakh // Zhutnal prikladnoy khimii. – 1971. – 44. – №2. – S. 363-371.