

УДК 541.138

А.В. Колесников

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Изучен процесс электровосстановления цинка из водных растворов в присутствии сульфата натрия (0,5 моль/л) при мольном соотношении цинка к сульфатам $1 \div 5$ к 100 в широкой области потенциалов. Показано, что сульфат натрия тормозит процесс разряда цинка при катодных потенциалах выше $-950-1000$ мВ (СВЭ). Экспериментальные данные и термодинамические расчеты свидетельствуют о восстановлении сульфатов до сульфитов при катодном восстановлении цинка в водных нейтральных растворах.

Электровосстановление, потенциал, ток, цинк, поляризация, электролит, ток обмена, скорость диффузии, сульфаты, натрий

A.V. Kolesnikov

ELECTROREDUCTION OF ZINC IN SODIUM SULFATE SOLUTION

The process of zinc electroreduction from aqueous solutions is studied in the presence of sodium sulfate (0,5 mol/l) at the molar ratio of zinc sulphate $1 \div 5$ to 100 in a wide area of potentials. It is shown that sodium sulfate slows down the discharge process of zinc at the cathode potentials above $-950-1000$ mV (SHE). The experimental data and thermodynamic calculations indicate reduction of sulfates to sulfites in the cathodic reduction of zinc in aqueous neutral solutions.

Electroreduction, potential, current, zinc, polarization, the electrolyte, the current exchange, rate of diffusion, sulfates, sodium

Введение

Исследованиям электроосаждения цинка из сульфатных растворов посвящено значительное число работ [1-7]. В публикации [1] изучали влияние поверхностно активных высокомолекулярных флокулянтов, имеющих различную величину и плотность заряда, на процесс электровосстановления цинка, используя результаты хронопотенциометрических данных и поляризационных кривых. В [2] проведен расчет токов обмена по результатам катодной поляризации при снятии хронопотенциометрических кривых. Изучено влияние на электрохимические процессы добавки анионного поверхностно-активного вещества лигносульфоната. Показана возможность эффективного использования лигносульфоната в смеси с костным клеем в процессе электролиза цинка. Отмечено, что присутствующие в лигносульфонате реакционные сульфатные группы влияют на кривую поляризации цинка при потенциалах на $150-200$ мВ выше равновесных.

В монографии [8] указывается, что для уменьшения объемного сопротивления раствора и уменьшения емкостного тока следует проводить электрохимические исследования при концентрации фонового раствора не менее $0,5$ моль/л. Галюс З. отмечает [9], что для исключения возможности ми-

грационного переноса в исследуемый раствор вводится основной электролит в концентрации, превышающей, по крайней мере, на два порядка концентрацию деполяризатора.

В литературе практически отсутствуют данные электрохимических исследований с фоновыми растворами сульфата натрия, содержащего различные количества деполяризатора, в частности катионов цинка, в широком диапазоне катодных потенциалов. В то же время влияние изменения концентрации цинка в растворе сульфата натрия на плотность тока, поляризацию, токи обмена, числа переноса и параметры диффузии деполяризатора вызывает большой интерес.

Целью настоящей работы было исследование катодной поляризации цинка в растворах сульфата натрия с получением сравнительных электрохимических параметров при разных концентрациях цинка.

Методика эксперимента

Электровосстановление цинка проводили из сульфатного электролита, содержащего 0,005-0,025 моль/л ZnSO_4 и 0,5 моль/л Na_2SO_4 . Хронопотенциометрические, потенцио- и гальваностатические измерения, снятие поляризационных кривых в динамическом режиме проводили без перемешивания электролита при комнатной температуре ($\sim 25^\circ\text{C}$) на потенциостате-гальваностате IRC-Pro с использованием трехэлектродной ячейки. Рабочий электрод (катод) выполнен из цинка с площадью контакта с раствором $0,35\text{ см}^2$, вспомогательный (анод) – из платиновой пластинки, электрод сравнения – хлорсеребряный. Электроды перед работой шлифовали на плотной фильтровальной бумаге, обезжиривали этиловым спиртом, промывали водой. Вспомогательный электрод протравливали в растворе азотной кислоты (1:2 = кислота : вода) в течение 5 с и интенсивно промывали дистиллированной водой.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены данные потенциостатических измерений величин потенциала и рассчитанные при этих потенциалах данные среднего за 30 с параметра тока. Электрохимические исследования проведены отдельно для дистиллированной воды, раствора сульфата натрия и растворов сульфата цинка в фоновом растворе сульфата натрия. Показано, что с увеличением катодного потенциала во всех случаях происходит возрастание тока. Однако с увеличением катодного потенциала с -980 до -1030 мВ видно снижение тока для растворов сульфата цинка, что объясняется влиянием фонового раствора сульфата натрия.

Таблица 1

Изменение тока с увеличением потенциала при потенциостатических измерениях
(средние данные за 30 с)

| E, –мВ (СВЭ) | Дистиллиро- ванная вода | Раствор 0,5 моль/л Na_2SO_4 | Концентрация цинка в растворе 0,5 моль/л Na_2SO_4 | | |
|-----------------|-------------------------------|---|---|---------------|--------------|
| | | | 0,005 моль/л | 0,0125 моль/л | 0,025 моль/л |
| | | | Ток, –мкА | | |
| 830 | 0 | 0 | 10,0 | 12,2 | 20,0 |
| 880 | 0 | – | 85,0 | 91,5 | 150,8 |
| 930 | 0 | 16,1 | 101,4 | 193,4 | 328,9 |
| 980 | – | – | 96,2 | 261,0 | 548,7 |
| 1030 | 0,5 | 40,2 | 96,9 | 221,0 | 499,2 |
| 1130 | 6,0 | 110,8 | – | – | – |

Процесс отрицательного влияния фонового раствора усиливается с ростом содержания сульфатов в сравнении с содержанием цинка и для концентрации 0,005 моль/л уже после -930 мВ фиксируется снижение тока.

При снятии поляризационных кривых в области потенциалов от -1000 до -1400 мВ (СВЭ) видно (рис. 1), что ток разряда катионов цинка вплоть до потенциала -1170 до -1180 мВ заторможен. При дальнейшем повышении потенциала в отрицательную сторону ток возрастает за счет разряда на катоде как цинка, так и сульфатов.

Средние величины тока, снятые при потенциостатических исследованиях в диапазоне потенциалов от -880 до -1080 мВ, приведены на рис. 2. Средние токи, рассчитанные по пяти потенциалам через каждые 50 мВ в течение 30 с, а затем пять потенциалов еще дополнительно усреднялись. Из приведенных данных видно возрастание тока с увеличением цинка в фоновом электролите.

По данным гальваностатических измерений в диапазоне токов от 0 до $-0,15$ мА можно увидеть возрастание потенциала с уменьшением содержания цинка в фоновом растворе сульфата натрия (рис. 3). Средние потенциалы рассчитывались из результатов, полученных при постоянных токах через каждые $0,05$ мА за 30 с, а затем пять средних результатов еще усреднялись.

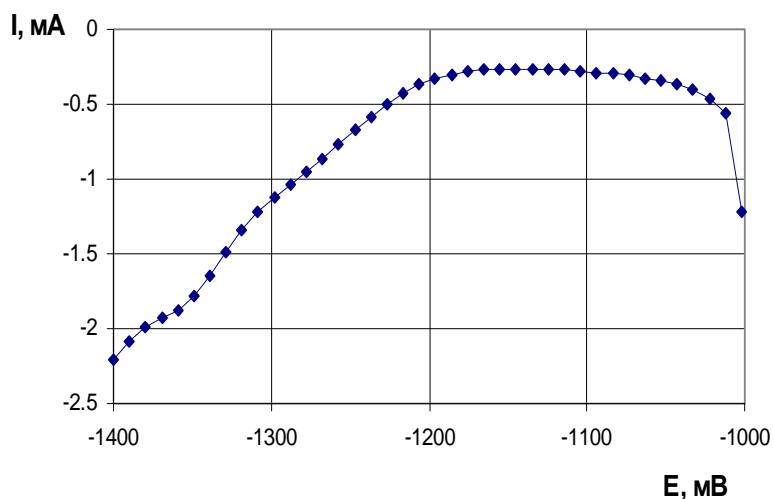


Рис. 1. Поляризационная кривая для раствора $0,025$ моль/л ZnSO_4 + $0,5$ моль/л Na_2SO_4 при скорости развертки 5 мВ/с. По осям: (I , мА) – ток разряда; (E , мВ) – потенциал (СВЭ)

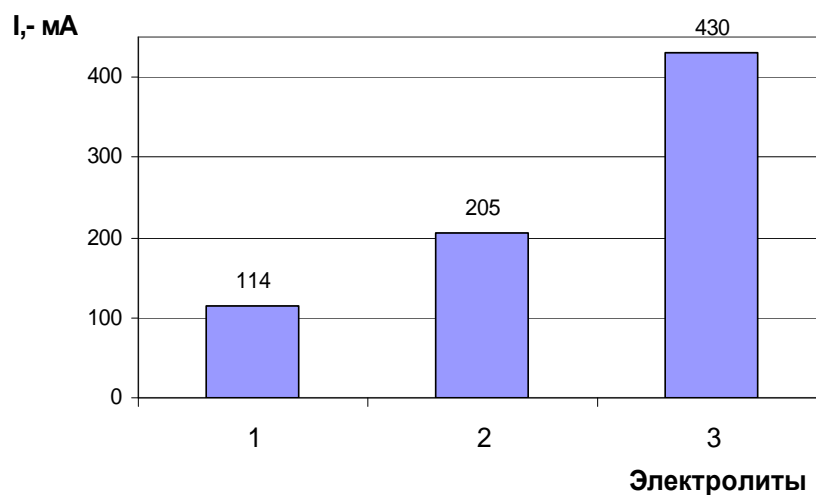


Рис. 2. Изменение тока с ростом концентрации цинка в растворе сульфата натрия при гальваностатических исследованиях (средние данные при потенциалах от -830 до -1030 мВ). По осям: (I , мА) – ток разряда; электролиты: 1 – $0,005$ моль/л ZnSO_4 + $0,5$ моль/л Na_2SO_4 ; 2 – $0,0125$ моль/л ZnSO_4 + $0,5$ моль/л Na_2SO_4 ; 3 – $0,025$ моль/л ZnSO_4 + $0,5$ моль/л Na_2SO_4

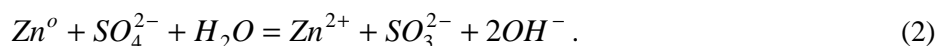
Поляризационная кривая катодного разряда для раствора $0,5$ моль/л раствора сульфата натрия при потенциале -1250 мВ (СВЭ) показала заметное возрастание плотности тока с ростом катодного потенциала (рис. 4).

Таким образом, при потенциалах достаточно выше равновесного стандартного электродного потенциала для цинка ($E_o = -763$ мВ) в растворах сульфата натрия может возникать высокий ток, связанный с процессами восстановления сульфатов до сульфитов в нейтральных водных растворах. В соответствии с данными для электродных процессов [10] в водных нейтральных средах протекает

реакция восстановления сульфатов (1), стандартный электродный потенциал которой составляет ($E_o = -0,93$ В).



В то же время при катодном разряде цинка в фоновом растворе сульфата натрия нельзя исключать реакцию (2), которая протекает при более положительных потенциалах (расчетная $E_o = -160$ мВ). При этом сульфатная группа может реагировать со свежесажженным цинком, уменьшая токи разряда, что и можно наблюдать на рис. 1 в области потенциалов от -1000 до -1200 мВ. Учитывая, что ускорение восстановления сульфатной группы начинается после -1200 мВ (СВЭ) (рис. 4), замедление разряда цинка до потенциалов -1200 мВ можно связать с реакцией (2).



Таким образом, термодинамические данные и расчеты свидетельствуют о возможном восстановлении сульфатов до сульфитов при катодном восстановлении цинка в водных нейтральных растворах.

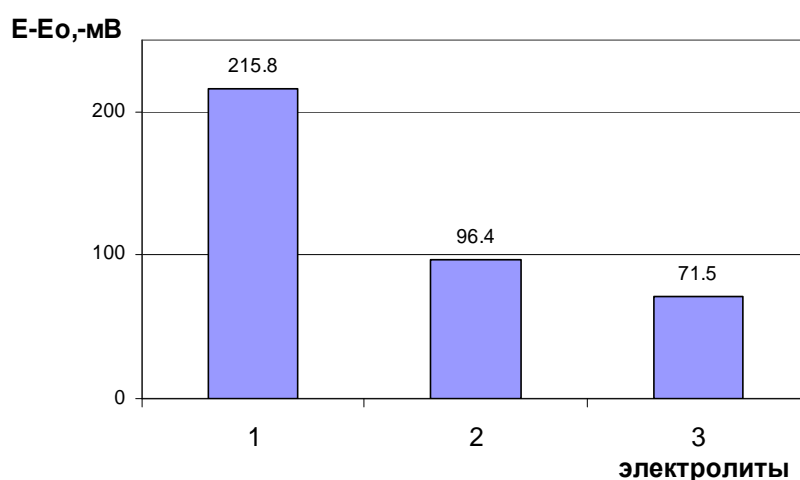


Рис. 3. Изменение потенциала с ростом концентрации цинка в растворе сульфата натрия при гальваностатических измерениях (в области тока от 0 до $-0,15$ мА).
По осям: ($E-E_o$, мВ) – поляризация; электролиты: 1 – 0,005 моль/л $ZnSO_4$ + 0,5 моль/л Na_2SO_4 ; 2 – 1-0,0125 моль/л $ZnSO_4$ + 0,5 моль/л Na_2SO_4 ; 3 – 0,025 моль/л $ZnSO_4$ + 0,5 моль/л Na_2SO_4

Для электролитов с различным содержанием цинка в фоновом растворе сульфата натрия были рассчитаны токи обмена, числа переноса и скорости диффузии деполяризатора.

Токи обмена и числа переноса рассчитывали по уравнению Тафеля (3), используя данные гальваностатических исследований при токах разряда, исключаящих влияние сульфатов на восстановление цинка.

$$\eta_k = \frac{2,3RT}{\alpha_k zF} \lg i_o - \frac{2,3RT}{\alpha_k zF} \lg |i_k| , \quad (3)$$

где α_k – число переноса; i_o и i_k – соответственно, ток обмена и катодный ток; η_k – перенапряжение.

Скорость диффузии рассчитывали по известному уравнению [9], описывающему ток пика, который является характеристической величиной в хроновольтамперометрическом методе (рис. 5), когда лимитирующей стадией является диффузия активного вещества:

$$I_n = 2,72 \cdot 10^5 \cdot n^{1,5} \cdot S \cdot D^{0,5} \cdot C \cdot V^{0,5} , \quad (4)$$

где I_n – ток пика, А; n – число электронов, обмениваемых в элементарном процессе; S – площадь электрода, cm^2 ; D – коэффициент диффузии деполяризатора, cm^2/s ; C – концентрация активного вещества в объеме раствора, моль/ cm^3 ; V – скорость изменения потенциала, В/с.

Величина концентрации (C) нами была заменена на активность с использованием коэффициентов активности, приведенных в монографии [11].

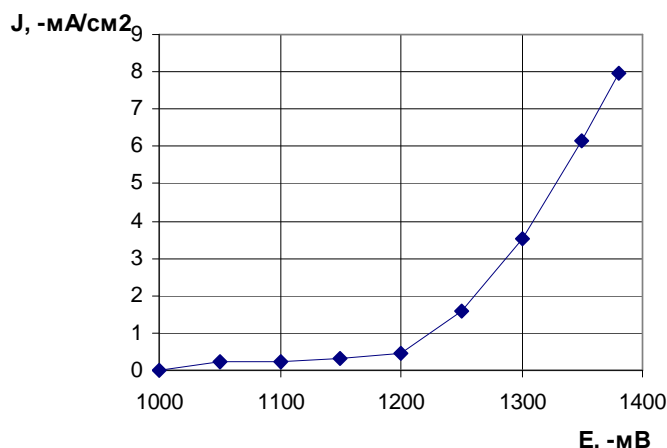


Рис. 4. Поляризационная кривая в динамическом режиме для раствора сульфата натрия. Скорость развертки 5 мВ/с. По осям: (J , мА) – ток разряда; (E , мВ) – потенциал (СВЭ)

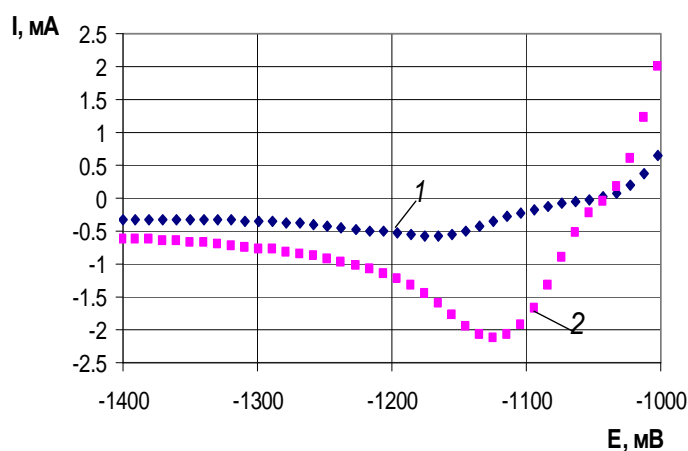


Рис. 5. Поляризационные кривые в динамическом режиме. Скорость развертки 50 мВ/с. 1 – для электролита 0,005 моль/л $ZnSO_4$ + 0,5 моль/л Na_2SO_4 ; 2 – для электролита 0,0125 моль/л $ZnSO_4$ + 0,5 моль/л Na_2SO_4 ; 3 – 0,025 моль/л $ZnSO_4$ + 0,5 моль/л Na_2SO_4 . По осям: (I , мА) – ток разряда; (E , мВ) – потенциал (Ag/AgCl)

В табл. 2 приводятся данные токов обмена, чисел переноса и скорости диффузии. Как видно из приведенных данных, с повышением содержания цинка в электролите возрастают ток обмена и коэффициент диффузии и уменьшается число переноса. Снижение числа переноса практически до нуля свидетельствует об исключении из процесса миграционной составляющей разряда цинка.

Таблица 2

Расчетные данные электрохимических параметров процесса разряда цинка из трех составов электролита

| Электролиты | Ток обмена, $i_o \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ | Число переноса, α_k | Коэффициент диффузии, $\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{c}$ |
|---|---|-------------------------------|--|
| 0,005 моль/л $ZnSO_4$ + 0,5 моль/л Na_2SO_4 | 1,39 | 0,07 | 1,68 |
| 0,0125 моль/л $ZnSO_4$ + 0,5 моль/л | 1,44 | 0,91 | 5,32 |
| 0,025 моль/л $ZnSO_4$ + 0,5 моль/л Na_2SO_4 | 1,58 | 1,0 | 9,17 |

Выводы

1. Получены новые данные влияния состава электролита, включающего сульфат цинка и натрия в мольном соотношении 1:5 к 100 при содержании фоновых раствора 0,5 моль/л, на основные параметры электрохимического процесса: величины тока разряда деполяризатора и поляризации, ток обмена и числа переноса, скорость диффузии цинка.

2. Показано торможение процесса разряда цинка сульфатами натрия при катодных потенциалах выше $-950-1000$ мВ (СВЭ). Экспериментальные данные и термодинамические расчеты свидетельствуют о восстановлении сульфатов до сульфитов при катодном восстановлении цинка в водных нейтральных растворах. До потенциалов -1200 мВ (СВЭ) протекает реакция окисления свежееосажденного цинка сульфогруппой.

3. Отмечено, что с увеличением содержания сульфата цинка с $0,005$ до $0,025$ моль/л в фоновом растворе сульфата натрия возрастают величины тока разряда цинка, тока обмена и скорость диффузии деполяризатора, а число переноса снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников А.В. Влияние флокулянтов на электровосстановление цинка из сульфатных растворов // Вестник СГТУ. 2014. № 3 (76). С. 47-52.
2. Колесников А.В. Исследования причин эффективного использования лигносульфонатов в электролизе цинка // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 40. № 12. С. 110-116.
3. Колесников А.В., Казанбаев Л.А., Козлов П.А. Влияние органических веществ на процессы цементации и электролиза цинка // Цветные металлы. 2006. № 8. С. 24-28.
4. Минин И.В., Соловьева Н.Д. Кинетика электровосстановления цинка из сульфатного электролита в присутствии добавок ПАВ // Вестник СГТУ. 2013. № 1 (69). С. 57-62.
5. Медведев Г.И., Янчева Е.А. Исследование кинетики процесса электроосаждения цинка из сернокислых электролитов в присутствии продуктов конденсации и буферизирующих добавок // Электрохимия. 1991. № 10. С. 1231-1235.
6. Медведев Г.И., Макрушин Н.А., Хамуньела В. Электроосаждение блестящих цинковых покрытий из сульфатного электролита // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 8. С. 1276-1281.
7. Титова В.Н., Казаков В.А., Явич А.А. Электровосстановление ионов цинка из цинкатных электролитов в присутствии ПАВ // Электрохимия. 1996. № 5. С. 562-569.
8. Гороховская И.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа: учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1983. 192 с.
9. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
10. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. М.: Высш. шк., 1968. 359 с.
11. Баталин Г.И. Сборник примеров и задач по физической химии. Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1960. С. 475.

Колесников Александр Васильевич –
доктор технических наук, профессор кафедры
«Аналитическая и физическая химия»
Челябинского государственного университета

Alexander V. Kolesnikov –
Dr. Sc., Professor, Department of
Analytical and Physical Chemistry,
Chelyabinsk State University

Статья поступила в редакцию 15.02.16, принята к опубликованию 15.06.16