

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА НА КИНЕТИКУ ПАССИВАЦИИ АНОДОВ ИЗ ЗОЛОТОСЕРЕБРЯНЫХ СПЛАВОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Профессор А.Ш. Зиядуллаев1),
доцент И. Рuzматов 2),
профессор А.Ж. Медведев3)

- 1) Академия Вооруженных Сил Республики Узбекистан,
г. Ташкент, Узбекистан, E-mail: abdukaaxar.ziyod@mail.ru
2) Джизакский политехнический институт, г. Джизак, Узбекистан
3) Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, Российская Федерация

Методом потенциостатических кривых включения изучена кинетика анодного растворения Au-Ag сплавов с содержанием серебра до 20 % вес. в солянокислых растворах переменной концентрации. Показано, что зависимость тока от времени может быть последовательно описана моделями формирования и утолщения пористой пленки хлорида серебра с учетом парциального тока по серебру и его зависимости от состава сплава.

Ключевые слова: сплавы, твердые растворы, анодное растворение, потенциостатические методы, пассивация, хлоридные растворы, аффинаж, электролизная ячейка анод, катод, мембрана, плотность тока, потенциал.

INFLUENCE OF SILVER CONCENTRATION ON KINETICS OF PASSIVATION OF ANODES FROM Au-Ag ALLOYS IN CHLORIDE SOLUTIONS

A.Sh. Ziyadullayev,
I. Ruzmatov,
A.J. Medvedev

Kinetics of Au-Ag alloys anodic dissolution silver content up 20 wt. % in chloride solutions with variable concentration has been studied by the chronoamperometry method. The initial part of i, t – curves was linearized in $\lg i, t$ coordinates and on later stages – in $i, 1/\sqrt{t}$ coordinates moreover, slopes of these parts depended in specific way on chloride ions concentration in solution and silver content in alloy. It has been shown, that such a behavior of current was satisfactorily described by models of formation and thickening of porous layer with taking into account silver partial current and its dependence on alloy composition.

Keywords: alloy, hard solution, anodic dissolution, chronoamperometry method, passivation, chloride solution. affinaj, electrolytic cell, anode, cathode, membrane, current density, potential.

Лом свинца в аккумуляторном производстве, лом аффинажных ювелирных заводов, сплавы для зубных протезов, медный клинкер цинкового производства, специальные припои и т.д. – потенциальный источник дополнительного наращивания мощности производства цветных и драгоценных (благородных) металлов в металлургии Республики Узбекистан. Разработка технологии электрохимического рафинирования подобных цветных и других ценных металлов из вторичного сырья является актуальной проблемой. Анодное растворение чернового золота в солянокислых растворах широко используется в технологии аффинажа благородных металлов по методу Вольвиля [1]. При этом одной из наиболее жестко контролируемых в анодах примесей является серебро (его содержание не должно превышать 12% вес.), поскольку в ходе растворения оно образует на аноде пленку нерастворимого хлорида серебра, осложняющую процесс аффинажа. Тем не менее в последние годы в подлежащем переработке сырье растет доля сплавов (например, ювелирных, стоматологических и специальных сплавов) с более высоким содержанием серебра. Их переработка за счет добавления к богатому по золоту сырью не всегда возможна и поэтому изучение особенностей анодного растворения таких сплавов является актуальной задачей. Поскольку реальные низкопробные золотые сплавы являются сложным многокомпонентными системами, исследование целесообразно начать с более простых бинарных золотосеребряных сплавов.

Золотосеребряные сплавы (с содержанием серебра от 4 до 20 % вес.) в форме цилиндров диаметром около 1 мм готовили из навесок чистых (99,99 %) золота и серебра путем плавления под вакуумом в специальном графитовом контейнере и выдержки расплава в течение 3-5 часов. Полученные цилиндрические образцы сплавов в последующем запрессовывали в тефлоновую оболочку и использовали в стандартном устройстве для механического обновления поверхности микроэлектродов [2]. Анодные поляризационные кривые, а также кривые спада тока при заданном перенапряжении регистрировали с помощью полярографа РА-3.

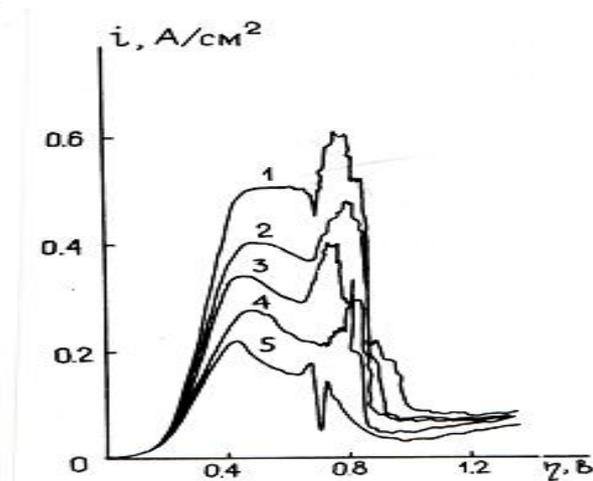


Рис.1. Анодные поляризационные кривые растворения чистого золота (1) и золотосеребряных сплавов с содержанием серебра, масс. % : 4 (2), (3), 16 (4), 20 (5). Состав раствора: 0,5 М HCl + 1,5М aCl, скорость развертки потенциала 2 мВ/с, температура 250С.

На анодной поляризационной кривой чистого золота в солянокислых растворах (рис.1, кривая 1) в области перенапряжений $\eta=300-600$ мВ осуществляется активное растворение металла с четко выраженным предельным током. Величина этого тока пропорциональна концентрации хлорида [3] и корню квадратному из скорости развертки потенциала, т.е. он является предельным диффузионным током по анионам Cl^- . При дальнейшей анодной поляризации наступает пассивация поверхности золота пленкой окислов с последующим выделением хлора.

В отличие от этой картины, при анодном растворении золотосеребряных сплавов (рис.1, кривые 2-5) стационарной области активного растворения не наблюдается: при всех перенапряжениях со временем происходит постепенная пассивация анода образующейся пленкой хлорида серебра. Видно также, что эффекты пассивации проявляются тем сильнее, чем выше содержание серебра в сплаве.

причем его начальное значение и скорость спада зависят от перенапряжения, концентрации хлорид ионов в растворе и содержания серебра в сплаве. С ростом перенапряжения начальный ток и скорость спада повышаются, но начиная с $\eta=400-450$ мВ i, t - транзистенты при разных η практически сливаются, отражая, по-видимому, выход на диффузионный режим растворения преобладающего компонента сплава. Количественные закономерности роста анодных пленок на металлах (в том числе форма i, t – кривых) рассматривались в ряде работ, но только для чистых металлов [4]. В изучаемом нами случае необходимо дополнительно учесть, что хотя анодный ток тратится на растворение обоих компонентов, пассивирующий слой нерастворимого соединения образует только один из них.

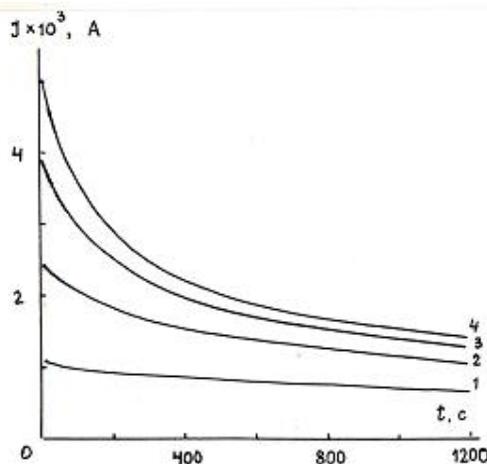


Рис.2. Потенциостатические кривые включения анодного растворения сплава с 4 % серебра при $\eta=500$ мВ в растворах с различной общей концентрацией хлорида (регулирувались добавлением NaCl , моль/л): 1 -0,5; 2 – 1,0; 3 -2,0; 4 – 3,0.

Рассмотрим во времени процесс анодного растворения бинарного сплава, один из компонентов которого дает хорошо растворимое, а другой – нерастворимое соединение с анионом электролита. Исходя из общих физических представлений, на i, t – кривой можно ожидать наличия по крайней мере двух участков. Первый из них отражает динамику

образования сплошной пленки AgCl из отдельных островков при постоянной толщине слоя, а второй – динамику утолщения уже сформировавшегося слоя.

Принимая, что анодный ток протекает на непокрытых пленкой участках поверхности, выразим связь между общей плотностью тока i и долей занятой пленкой поверхности $S(t)$,

$$i = i_0 (1-S(t)), \quad (1)$$

где i_0 – плотность тока на свободной от пленки поверхности. Разрастание анодной пленки может определяться разными причинами: например, локализацией процесса на периферии растущего островка пленки или же скоростью растворения пленкообразующего компонента. В последнем случае

$$\frac{dS}{dt} = \frac{M i_{Ag}}{FP\delta}, \quad (2)$$

где i_{Ag} - парциальная плотность тока по серебру, M - молекулярный вес хлорида серебра, P - его плотность, δ - толщина пленки. Выразим парциальный ток через общий ток и выход по току для серебра VT_{Ag} , а также учтем, что при не очень высоких содержаниях серебра в сплаве

$$\text{VT}_{Ag} = \frac{z_1 a_{Ag}}{z_2}, \quad (3)$$

Здесь a_{Ag} - доля атомов серебра в сплаве, z_1, z_2 - число электронов, необходимое для растворения соответственно серебра и золота. После подстановки (3) и (2) в (1) и интегрирования окончательно получим

$$i = i_0 \exp(-t/T), \quad (4)$$

где $T = 3FP\delta / Mi_0 a_{Ag}$.

Из уравнения (4) следует, что в рамках принятых допущений i, t - кривая включения на этапе формирования сплошной пленки AgCl линейризуется в координатах $\lg i, t$, причем наклон этой прямой пропорционален доле атомов серебра в сплаве.

Обработка начальных участков экспериментальных кривых включения показала, что при временах до ≈ 100 с действительно наблюдается экспоненциальный характер спада тока. Наклон этого участка линейно растет в зависимости от содержания серебра в сплаве (рис. 3), а при фиксированном составе сплава практически пропорционален концентрации хлорида в растворе. Последнее обусловлено диффузионным характером тока анодного растворения золота при данном перенапряжении учитывается в уравнении (4) величиной i_0 .

Динамика роста сформированной пористой анодной пленки впервые рассмотрена Мюллером [4], полагавшим, что со временем увеличивается только толщина пленки, а ее свойства (число пор, их диаметр и т.д.) не меняются.

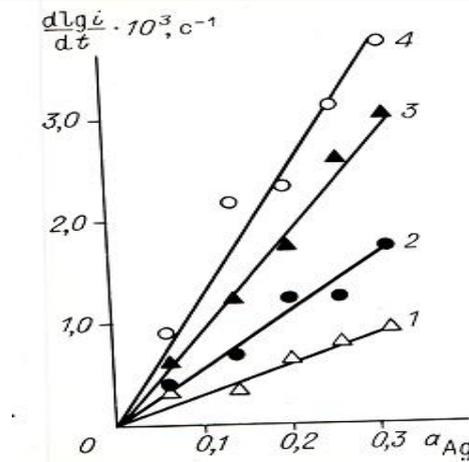


Рис.3. Зависимость наклона начального (полулогарифмического) участка i, t – кривой от атомной доли серебра в сплаве при разных концентрациях хлорида (моль/л): 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2; 4 – 3; перенапряжения $\eta = 500$ мВ.

Это приводит к росту со временем доли омических потерь в поровых жидких каналах пленки в суммарном перенапряжении и к снижению тока пропорционально $1/\sqrt{t}$. Другой подход к объяснению подобной зависимости тока от времени (за счет диффузии анионов через пленку), предложен Фляйшманном и Тирском [5]. Учитывая указанный выше характер зависимости тока анодного растворения золота от концентрация ионов Cl^- , можно предположить, что в нашем случае имеет место именно второй вариант. Тогда анодная плотность тока будет определяться потоком диффузии ионов хлора через поры хлорида серебра, т.е.

$$i(t) = nFD \frac{c}{\delta(t)} \quad (5)$$

где C – концентрация ионов Cl^- в растворе, D – их эффективный коэффициент диффузии через слой AgCl , $\delta(t)$ – толщина этого слоя.

Последнюю величину в соответствии с законом Фарадея выразим через парциальную плотность тока по серебру и учтем ее связь с общим током и долей атомов серебра в сплаве:

$$\delta(t) = \frac{aM}{3FD} \int_0^t i(t) dt \quad (6)$$

Подставив (6) в (5) и решив полученное уравнение относительно $i(t)$, окончательно получим

$$i(t) = k \sqrt{c/a} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (7)$$

где $k = \sqrt{\frac{3F^2 DP}{2M}}$.

Таким образом, рассматриваемая модель предсказывает линейризацию i, t – транзистов на этапе утолщения пленки в координатах $i, 1/\sqrt{t}$, причем наклон этих линейных участков должен быть пропорционален корню квадратному из концентрации

ионов хлора в растворе и обратно пропорционален корню квадратному из концентрации серебра в сплаве.

На рис.4 представлены зависимость от состава сплава величины наклона параболического участка кривой включения. В полном соответствии с уравнением (7), наклон на стадии утолщения пленки хлорида серебра оказываются обратно пропорционален корню квадратному из атомной доли серебра в сплаве (при постоянном составе раствора) и прямо пропорционален корню квадратному из концентрации ионов Cl⁻ в растворе (при фиксированном составе сплава).

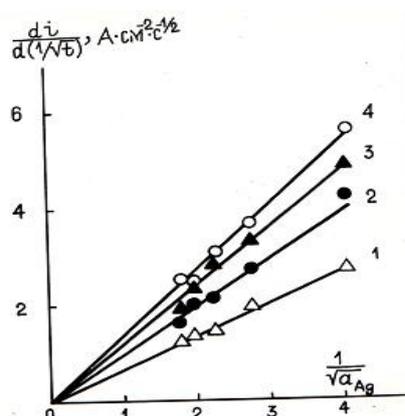


Рис.4. Зависимость наклона второго (параболического) участка i, t – кривой от состава сплава при фиксированных концентрациях ионов хлора в растворе (моль/л): 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2; 4 – 3; перенапряжения $\eta=500$ мВ.

Таким образом, из полученных результатов следует, что кинетика анодного растворения золотосеребряных сплавов в хлоридных растворах может быть удовлетворительно описана существующими моделями образования сплошной пленки хлорида серебра и ее последующего утолщения, если в этих моделях вместо общей плотности тока учесть парциальный ток по серебру, а также его зависимость от состава сплава [6].

В заключении авторы выражают благодарность д.х.н., профессору Маслий А.И. за помощь в подготовке статьи и полезное обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wohlwill E. Uber Goldsheidung auf Elektrochemischen Wege // J. Elektrochimie. – 1898. – N 4. – S. 379-423.
2. Бек Р.Ю., Лаврова Т.А. Исследование кинетики электроосаждения золота и серебра из тиомочевинных и роданистых электролитов. 1V. Катодная поляризация при электроосаждении золота из тиомочевинных растворов // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1971. № 4, вып. 2. С.17-20.
3. Frankenthal R.P., Thompson D.E. The Anodic Behavior of Gold in Sulfuric Acid Solutions. Effect of chloride and Electrode potential // J. Electrochem. Soc. -1976.-V.123, N 6.-P. 799-803.
4. Muller H.J. Die Bedeckungstheorie der Passivitat der metalle.- Berlin; Verlag Chemie, 1933.

-
5. Vermilyea d.A. Anodic Films // Advances Electrochemistry and Electrochemical Engineering. - New york: Wiley, 1963.-V. 3.-P. 211-286.
6. Зиядуллаев А.Ш., Ишанходжаев С. Изучение закономерностей выделения цветных и благородных металлов электрохимическим методом // Вестник ТашГТУ. - 2006. - Вып. 2. - С. 118-121.