

**A. B. Bayeshov, M. M. Sapieva, A. K. Bayeshova**

«D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: bayeshov@mail.ru, smm0704@mail.ru

## DISSOLUTION OF MOLYBDENUM AT THREE PHASE ALTERNATING CURRENT POLARIZATION IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTION

**Abstract.** In this paper, electrochemical behavior of molybdenum electrodes at polarization by three phase alternating current with a frequency of 50 Hz in aqueous sodium hydroxide solution is studied. The influence of current density and sodium hydroxide concentration for electrochemical dissolution of molybdenum is researched. During change of the current density on the molybdenum electrodes in the range of 0-8000 A/m<sup>2</sup>, current output value of molybdenum dissolution on 4000A/m<sup>2</sup> passed with maximum. When current density in the range of 0-4000 A/m<sup>2</sup>, current efficiency of dissolution of molybdenum is only 0.3-2.6% but during further increase of current density to 4000A/m<sup>2</sup> current output grows to 193%. A significant influence of the concentration of sodium hydroxide on current efficiency of molybdenum dissolution was established. During electrolyte concentration equal to 1M current output of dissolution of molybdenum electrode reaches the highest value 190%. And by increasing the alkali concentration in the range up to 1,5-3M, the current efficiency of metal dissolution decreases to 13%.

**Keywords:** molybdenum electrode, a three-phase alternating current, electrolysis, anode passivation, sodium hydroxide.

ӘОЖ 541.1.38

**А. Б. Баешов, М. М. Сапиева, А. К. Баешова**

«Д. В. Сокольский атындағы Жанармай катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

## ҮШ ФАЗАЛЫ АЙНЫМАЛЫ ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН МОЛИБДЕННИҢ НАТРИЙ ГИДРОКСИДІ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЕРҮІ

**Аннотация.** Жұмыста молибден электродтарының натрий гидроксиді сулы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц үш фазалы айнымалы тоқпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеттері зерттелінді. Молибденнің электрохимиялық еруіне – электродтардағы тоқ тығыздығының және натрий гидроксиді концентрациясының әсерлері қарастырылды. Молибден электродындағы тоқ тығыздығын 0-8000 А/м<sup>2</sup> аралығында өзгергенде, молибден электродының еруінің тоқ бойынша шығымының мәні 4000А/м<sup>2</sup> де максимум арқылы өтетіндігі көрсетілді. Тоқ тығыздығы 0-1000 А/м<sup>2</sup> аралығында молибденнің еруінің тоқ бойынша шығымы 0,3%-2,6% ғана болса, 4000 А/м<sup>2</sup>-қа жоғарылату барысында 193%-ға дейін жоғарылауы байқалады. Молибден электродының еруінің тоқ бойынша шығымына натрий гидроксидінің концентрациясының мардымды әсер ететіндігі анықталды. Зерттеулер натрий гидроксидінің концентрациялары 0,5-3 М аралығында жүргізілді. Электролит концентрациясы 1М кезінде, молибден электродының еруінің тоқ бойынша шығымы максималды мәнді 190% құрады. Ал, натрий гидроксидінің концентрациясын 1,5-3М дейін жоғарылатқанда, молибден электродының еруінің тоқ бойынша шығымы 13%-ға дейін төмендейтіндігі көрсетілді.

**Түйін сөздер:** молибден электроды, үш фазалы айнымалы тоқ, электролиз, анодтық пассивация, натрий гидроксиді.

Молибден, вольфрам секілді, сирек кездесетін элементтерге және периодтық жүйенің алтыншы тобындағы хром топшасына жатады. Молибденнің физика-химиялық қасиетін зерттеу барысында көптеген монографиялар мен ғылыми мақалалар жазылған [1-18].

Техникада кең қолданыс тапқан молибден, өте ерекше химиялық және физикалық қасиетке ие. Молибден қиын балқитын металдар қатарына жатады және оның 90%-ы қара металлургияда, яғни легирленген, коррозиялық және термотұрақты болат өндірісінде қолданылады. Тағы да молибден әйнек өндірісінде, жоғары температуралы пештерде, металдарды қысыммен өңдеуде, электроника және электротехникада, авиацияда кеңінен қолданылады [3-5]. Сонымен қатар Мо (+6) қосылыстарын мұнайды айдау барысында қолданылатын дистилляттық фракцияларды алу үшін қоспа ретінде қосады, ол дистилляттың шығымын мұнайдың құрамына байланысты 16-28% жоғарылатады [6, 9].

Молибденнің қосылыстары да өндірісте кеңінен қолданылады [7]. Натрий молибдаты лак және пигменттер және текстиль өндірістерінде, оның оксидтері мен сульфидтері органикалық синтезде катализатор ретінде, көбінесе синтетикалық жанармай өндірісінде қолданылады. Молибденнің микромөлшері топырақта өсімдіктердің өсуіне көмектеседі, сондықтан тыңайтқыштар құрамына аммоний молибдатын қосады [8].

Осыған орай, әртүрлі өндірістерде көп мөлшерде құрамында молибден бар қалдықтар түзілуде. Сондықтан да молибденнің қосылыстарын алудың перспективті әдістерінің бірі – оның металл түріндегі қалдықтарын электрохимиялық жолмен, айнымалы токпен поляризациялау арқылы сулы ерітінділерінде ерітіп, оның қосылыстарын алу болып табылады [10].

Қазіргі кезде айнымалы ток электрохимиялық зерттеулерде кеңінен қолданылады. Айнымалы ток қатысында электрохимиялық жүйелердің тәртібін зерттеу заманауи электрохимияның ең бір мықты эксперименталдық әдістерінің бірі болып табылады. 50 Гц жиіліктегі айнымалы токтың көмегімен ерімейтін металдардың өзін жоғары ток бойынша шығыммен ерітуге болатындығы дәлелденді [19, 20]. Және олар поляризация кезінде гидроксид, оксид, сульфат және т.б қосылыстар түзе еритіні көрсетілген. Сонымен қатар айнымалы ток арқылы металдардың ультрадисперсті ұнтақтарын алуға болатындығы дәлелденген [21-23].

Зерттеулер нәтижесінен металдардың анодтық еруі өте қиын процесс екені белгілі. Анодтық поляризация кезінде көптеген металдар бетінде оксидтік пленкалар түзіліп, пассивацияланып, анодты еруі толық тоқтап қалады [11, 12].

Анодтық поляризация кезінде еру процесі пассивация арқылы өтетін немесе мүлдем жүрмейтін металдар санатына молибденді жатқызуға болады [13].

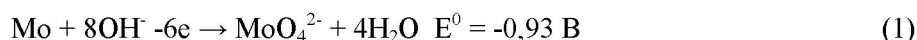
Көптеген ғалымдар молибденнің қышқылды немесе сілтілі ортада анодтық еруі оксидтік қабат арқылы өтеді деп пайымдайды. Осы ретте профессор А. Б. Баешовтың шәкірттерімен жүргізген зерттеулерінде молибденнің бір фазалы айнымалы ток қатысында поляризацияланған зерттеулері өте қызық нәтижелер берген [14]. Бұл зерттеулерде екі молибден электродтарының 50 Гц жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялағанда өте жоғары ток бойынша шығыммен еритіндігі көрсетілген.

1-кесте – 0,5М натрий гидроксиді ерітіндісінде молибден электродтарының ток бойынша шығымына ток тығыздықтарының әсері

Ток тығыздығы, А/м <sup>2</sup>	500	1000	2000	3000	4000	6000
Айнымалы токпен поляризация кезіндегі ток бойынша шығым, %	140, 0	155, 2	168, 0	164, 9	162, 4	158, 1

Жүйелі түрдегі зерттеулер нәтижесінде молибден электродтарын өндірістік айнымалы токпен поляризациялағанда металдың интенсивті еритіні байқалған [15-18]. Алдын-ала жасалған тәжірибелердің нәтижесінде молибденнің айнымалы токпен еруі мынадай механизм арқылы жүруі мүмкін деп болжаған.

Айнымалы токтың анодты жарты периодында металдың тотығуы және еруі келесі реакция арқылы жүреді:



Катодтық жартылай периодта сутек иондары тотықсыздануы:

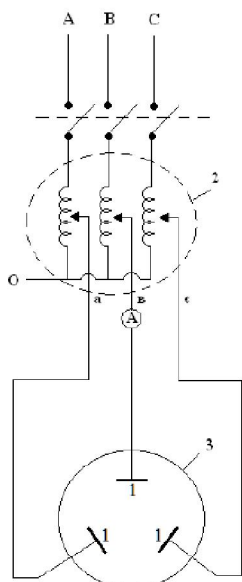


Дегенмен, молибден электродтарының үш фазалы айнымалы тоқ қатысында еруінің электрохимиялық қасиеттері бүгінге дейін зерттелмеген. Сол себепті де молибденнің үш фазалы айнымалы тоқ қатысында электрохимиялық қасиеттерін зерттеу осы мақаланың басты мақсаты болып табылады. Молибденнің электрохимиялық қасиеті үш фазалы айнымалы тоқ қатысында сілтілі ортада зерттелді.

Тәжірибелер сыйымдылығы 200 мл электролизерде, ерітіндіні араластырусыз бөлме температурасында жүргізілді. Электролит – NaOH ерітіндісі. Тазалығы 98,8% болатын 3 молибден электродтары дайындалды. Электрод кеңістіктері бөлінбеген. Үш фазалы айнымалы тоқ арнайы қондырғы (үш фазалы трансформатор) арқылы алынды. Тізбектегі тоқ үш фазалы лабораториялық трансформатор (ЛАТР) арқылы реттеліп отырды.

Үш фазалы тоқ режиміндегі электролиз бөлме температурасында жүргізілді. Электролиз ұзақтығы – 0,5 сағат. Металл электродтарының салмақтарының өзгеруіне және ерітіндідегі металл иондарының концентрациясының мөлшеріне қарап, олардың тоқ бойынша шығымдары есептелінді. Алынған тұнбаның түсі қоңыр түсті. Тоқ бойынша шығым әрбір фазадағы анод жартылай периодына есептелінді.

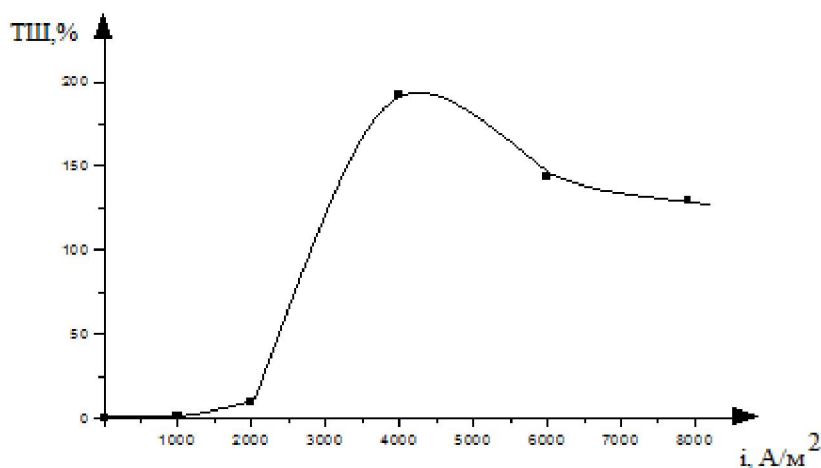
1-суретте өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау арқылы металл электродтарын электрохимиялық жолмен ерітуге арналған қондырғының принципиалды схемасы көрсетілген.



1-сурет –  
 Үш фазалы токпен поляризацияланған металл электродтарының сулы қышқыл немесе бейтарап орталарда еруін зерттеуге арналған қондырғының принципиалды схемасы:  
 1 – молибден электродтары;  
 2 – үш фазалы лабораториялық трансформатор (ЛАТР);  
 3 – электролизер

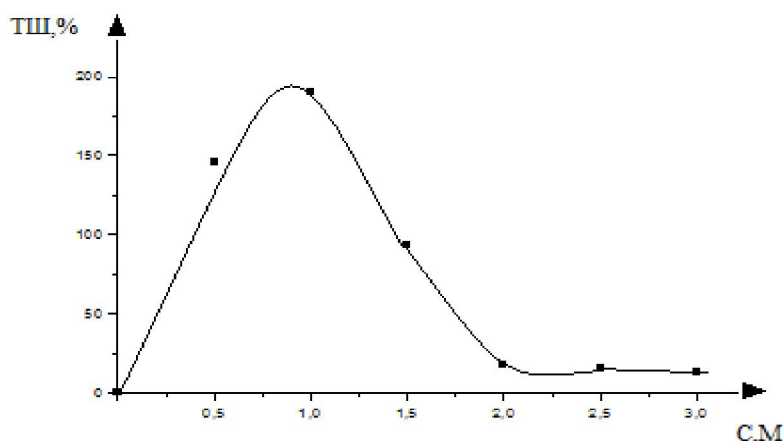
Алдын-ала жүргізген зерттеулер молибден электродтарын үш фазалы айнымалы токпен поляризациялағанда, металдың интенсивті ерітіндігін көрсетті. Сондықтан, натрий гидроксиді сулы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеттері зерттелінді. Молибденнің электрохимиялық еруіне электродтардағы тоқ тығыздығының және натрий гидроксиді концентрациясының әсерлері қарастырылды.

2-суретте натрий гидроксиді ерітіндісінде үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған молибден электродтарының еруіне, электродтардағы тоқ тығыздығының әсері көрсетілген. Молибден электродындағы тоқ тығыздығын 0-8000 А/м<sup>2</sup> аралығында өзгерткенде, молибден электродының еруінің тоқ бойынша шығымының мәні 4000 А/м<sup>2</sup>-де максимум арқылы өтетіндігі көрсетілді. Тоқ тығыздығы 0-1000 А/м<sup>2</sup> аралығында молибденнің еруінің тоқ бойынша шығымы 0,3-2,6% ғана болса, 4000 А/м<sup>2</sup>-қа жоғарылату барысында 193%-ға дейін күрт жоғарылауы байқалады. Тоқ тығыздығын 8000 А/м<sup>2</sup> дейін жоғарылатқанда молибденнің электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымының біртіндеп төмендейтіндігін көрсетілді. Бұл құбылысты, жоғары тоқ тығыздықтарында айнымалы токтың анод жартылай периодында молибден бетінде оксид қабатының түзіліп, біртіндеп пассивациялана бастауымен байланысты деп жорамалдауға болады.



2-сурет – Үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған молибден электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері: NaOH = 1M,  $\tau = 0,5$  сағ

3-суретте көрсетілген зерттеулер нәтижесі натрий гидроксиді концентрациясын 1M-ға дейін жоғарылатқан сайын металдың еруінің ток бойынша шығымы алғашқы кезде жоғарылап, ал одан кейін төмендейді. Ток бойынша шығымның төмендеуі гидроксил иондарының концентрациясы жоғарылаған сайын молибден жоғары валентті оксидтер мен молибдат иондарының түзуілуімен және пассивациялануымен байланысты деп жорамалдауға болады.



3-сурет – Үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған молибден электродтарының еруінің ток бойынша шығымына натрий гидроксиді концентрацияның әсері:  $i = 4000$  A/m<sup>2</sup>,  $\tau = 0,5$  сағ

Қорыта келе, зерттеулер нәтижесінен үш фазалы айнымалы ток қатысында натрий гидроксиді ерітіндісінде молибден электродтарының жоғары ток бойынша шығыммен еритіндігі алғаш рет көрсетілді. Бұл зерттеулер молибденнің металл қалдықтарынан оның әртүрлі қосылыстарын алуға болатындығын көрсетіп отыр.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов. – Киев: Техника, 1983. – 148 с.
- [2] Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – С. 20, 41.
- [3] Фримен Р.Р. Свойства и области применения технического молибдена и его сплавов. В книге «Молибден» под ред. Натансона А.К. М.: Издательство иностранной литературы. -1969.- С. 11-27.
- [4] Химия и технология редких и рассеянных элементов. Под ред. К.А.Большакова, М.: Высшая школа, 1976, часть III – 320 с.
- [5] Натансон А.К. Молибден.- М.: Металлургия, 1959. -304 с.

- [6] Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена.- М. Металлургия, 1962. -7 с.
- [7] Васьюк А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама.- Киев: Наукова думка, 1977. -171 с.
- [8] Фримен Р.Р. Свойства и области применения технического молибдена и его сплавов. В книге «Молибден» под ред. Натансона А.К. М.: Издательство иностранной литературы. -1969.- С. 11-27.
- [9] Пат. 2205199 Россия. Способ получения дистиллятных фракций / Королева Н.В., Синецкин С.А.; опубл. 27.05.2003, Бюл.№ 5.
- [10] Давыдов А.Д., Кащеев В.Д. Анодное поведение металлов при электрохимической размерной обработке // Электрохимия. - 1974. - Т.9. - С.154-187.
- [11] Стендер В.В. Прикладная электрохимия.- Харьков: Изд. ХарГУ, 1961.-541 с.
- [12] Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия.- М: Высшая школа, 1969.-512 с.
- [13] Латимер. Окислительно-восстановительные потенциалы. Москва, 1982,-350с.
- [14] Баешова С.А., Баешов А., Абдувалиева У.А. Исследование анодного растворения молибдена методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых. // Химический журнал Казахстана.-2005, №2(7).-С. 112-116.
- [15] Баешова С.А. Электрохимическое поведение молибдена в солянокислых растворах при поляризации промышленным переменным током.// Вестник КазНУ им. Аль-Фараби.- 2004.- №1(33).-С.94-99.
- [16] Баешова С.А., Баешов А. Электрохимическое растворение молибдена в сернокислом растворе при поляризации переменным током.// Химический журнал Казахстана.- 2004.-№1.-С.74-79.
- [17] Баешова С.А., Ревенко С., Баешов А. Электрохимическое поведение молибдена в растворе нитрата аммония при поляризации промышленным переменным током.// Вестник НАН РК.- 2004, №6.- С.165-171
- [18] Баешова С.А., Журинов М.Ж., Баешова А. Поведение молибдена в растворе гидроксида калия при поляризации переменным током.// Известия НАН РК.-2005, №2.-С.31-37.
- [19] Сокол И.Я. Структура коррозии металлов и сплавов, 1989,-400с.
- [20] Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. Ленинград, 1975, -39с.
- [21] Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ, LAMBERT, Academic Publishing, Германия, 2012,-72с.
- [22] Баешов А., Электрохимический синтез неорганических соединений, Национальный доклад НАН РК по науке за 2011 год. Астана-Алматы, 2011, с 5-64
- [23] Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации промышленным переменным током. Материалы Международной научной практической конференции «Современное состояние и перспектива развития науки и образования в Центральном Казахстане» Караганда, 2008, с 209-215

## REFERENCES

- [1] Vasko AT, Kovacs SK Electrochemistry refractory metallo. Kiev: Machinery, 1983. 148 p.
- [2] Zelikman AN Korshunov BG Metallurgy Rare metallo. M.: Metallurgy, 1991. S.20,41.
- [3] RR Freeman The properties and the technical scope of molybdenum and its alloys. In the book "Molybdenum", ed. Nathanson AK M.: Foreign Literature Publishing House. -1969.- p. 11-27.
- [4] Chemistry and technology of rare and scattered elements. Ed. K.A. Bolshakova, M.: Higher School, 1976, part III - 320.
- [5] AK Nathanson Molybden.- M.: Metallurgy, 1959. -304 p.
- [6] AI Busev Analytical chemistry molybdena.- M. Metallurgy, 1962. -7 sec.
- [7] AT Vasko Electrochemistry and molybdenum volframa.- Naukova Dumka, 1977. -171 p.
- [8] Freeman RR The properties and the technical scope of molybdenum and its alloys. In the book "Molybdenum", ed. Nathanson AK M.: Foreign Literature Publishing House. -1969.- p. 11-27.
- [9] US Pat. 2205199 Russia. A method for producing distillate fractions / Queen NV Sinitsyn SA.; publ. 27.05.2003, Byul.№ 5.
- [10] Davydov AD, VD Kashcheev Anodic behavior of metals at the electrochemical processing // Electrochemistry. - 1974. - v.9. - S.154-187.
- [11] VV Stender Applied elektrohimiya.- Kharkov Univ. Kharga, 1961.-541.
- [12] Antropov L.I. Teoreticheskaya elektrohimiya.- M: Higher School, 1969.-512 p.
- [13] Latimer. The redox potentials. Moscow, 1982, -350 p.
- [14] Baeshova SA, Baeşu A. Abduvalieva WA Investigation of anodic dissolution of molybdenum removal by potential-dynamic polarization curves. // Chemical Journal Kazahstana. 2005, №2 (7) .- p. 112-116.
- [15] Baeshova SA Electrochemical behavior of molybdenum in hydrochloric acid solutions at industrial polarized alternating current. // Vestnik KazNU them. Al Farabi.- 2004.- №1 (33) .- p.94-99.
- [16] Baeshova SA, Baeşu A. Electrochemical dissolution of molybdenum in sulfuric acid solution under polarized alternating current. // Chemical Journal Kazahstana.- 2004.-№1.-p.74-79.
- [17] Baeshova SA, Revenko S. Baeşu A. Electrochemical behavior of molybdenum in the solution of ammonium nitrate at the polarization of industrial AC. // Herald NAS RK.- 2004, №6.- p.165-171
- [18] Baeshova SA, Zhurinov MJ, A. Baeshova molybdenum Behavior in potassium hydroxide solution at a polarization alternating current. // Proceedings of the National Academy of Sciences RK. 2005, №2.-p.31-37.
- [19] IJ Sokol The structure of the corrosion of metals and alloys, 1989, -400 p.
- [20] Shulgin LP Electrochemical processes using alternating current. Leningrad, 1975, -39 p.
- [21] A. Baeşu, Baeshova A.K. Elektrohimicheskie methods of producing inorganic substances, LAMBERT, Academic Publishing, Germany, 2012 -72 p.

[22] A. Baeşu, electrochemical synthesis of inorganic compounds of NAS RK National Science Report 2011. Astana-Almaty 2011, 5-64

[23] A. Baeşu Electrochemical processes at industrial polarized alternating current. Proceedings of the International scientific practical conference "Current state and prospects of development of science and education in Central Kazakhstan" Karaganda, 2008, pp 209-215

**А. Б. Бешов, М. М. Сапиева, А. К. Бешова**

АО «Институт топлива, катализа и электрохимия им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казакстан

### **РАСТВОРЕНИЕ МОЛИБДЕНА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТРЕХФАЗНЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ**

**Аннотация.** Исследовано электрохимическое поведение молибденовых электродов при поляризации трехфазным переменным током с частотой 50 Гц в водных растворах гидроксида натрия. Изучено влияние плотности тока на электродах и концентрации гидроксида натрия на процесс электрохимического растворения молибдена. При изменении плотности тока на молибденовых электродах в интервале 0–8000 А/м<sup>2</sup> величина выхода по току растворения молибдена в 4000 А/м<sup>2</sup> проходит через максимум. При плотности тока на электродах 0–4000 А/м<sup>2</sup> выход по току растворения молибдена составляет 0,3–2,6 %, при дальнейшем увеличении плотности тока до 3000 А/м<sup>2</sup> выход по току увеличивается до 193%, а при дальнейшем повышении падает. Установлено значительное влияние концентрации гидроксида натрия на выход по току растворения молибдена в интервале 0,5–3М. При концентрации электролита, равной 1М, выход по току растворения молибденового электрода достигает максимальной величины 190%. А при увеличении концентрации щелочи в пределах до 1,5–3М – выход по току растворения металла снижается до 13%.

**Ключевые слова:** молибденовый электрод, трехфазный переменный ток, электролиз, анодная пассивация, гидроксид натрия.