

А.Б. Башов, У.А. Абдувалиева, М.Ж. Журинов

РАСТВОРЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Впервые изучено электрохимическое поведение вольфрама в растворе соляной кислоты при поляризации промышленным переменным током и найдены оптимальные параметры процесса растворения вольфрама.

Металлический вольфрам имеет разнообразное применение в электро- и рентгентехнике. Из вольфрама изготавливают нити накала электрических ламп благодаря его большой тугоплавкости и очень малой летучести. Около 70 % всего добываемого вольфрама идет на производство ферровольфрама, в виде которого он вводится в сталь [1].

Широкое применение данного металла обычно сопровождается образованием большого количества отходов в виде лома и стружек, и в связи с этим возникает новая проблема переработки вольфрамсодержащих отходов. Как известно, перспективным является использование электрохимических методов, поскольку существующие гидро- и пирометаллургические процессы многостадийны, сложны и способствуют образованию токсичных веществ. В работах [2–4] показано, что анодное растворение Pt, Cr, Mn, Ni, Ti, Pb и других металлов, затрудняемое их пассивированием, облегчается при наложении переменного тока.

Для создания эффективных электрохимических методов переработки металлических отходов прежде всего целесообразно исследовать электродные процессы с участием исследуемого металла, в данном случае вольфрама, в водных растворах. В связи с этим определен интерес представляет изучение процесса растворения вольфрамовых электродов при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц.

Как известно [5, 6], анодное окисление вольфрама и молибдена в

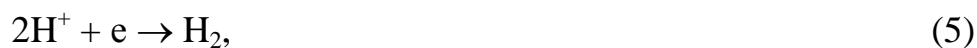
кислой среде обычно сопровождается резко выраженной пассивацией вследствие образования на поверхности электрода труднорастворимых оксидных пленок различного состава. Оксиды формируются через несколько последовательных стадий, что замедляет процесс растворения вольфрама.

Нами исследовано влияние на скорость растворения вольфрама в солянокислой среде плотности тока на вольфрамовых электродах, концентрации электролита, температуры и продолжительности электролиза при поляризации промышленным переменным током. Эксперименты проводились в электролизере объемом 50 мл без деления электродных пространств, роль электродов выполняли две вольфрамовые пластинки. Скорость растворения определяли по убыли веса электродов.

В анодном полупериоде переменного тока, могут протекать реакции образования разновалентных оксидов и вольфрамат-ионов:



В катодном же полупериоде могут иметь место следующие реакции:



Исследования по влиянию плотности тока на вольфрамовых электродах проводились от 2000 до 9000 А/м². Было установлено, что начиная с плотности тока 2500 А/м² скорость растворения вольфрама заметно увеличивается (рис.1), а при плотностях тока выше 7000 А/м² снижается. При плотностях тока 5000–7000 А/м² наблюдается самое высокое значение

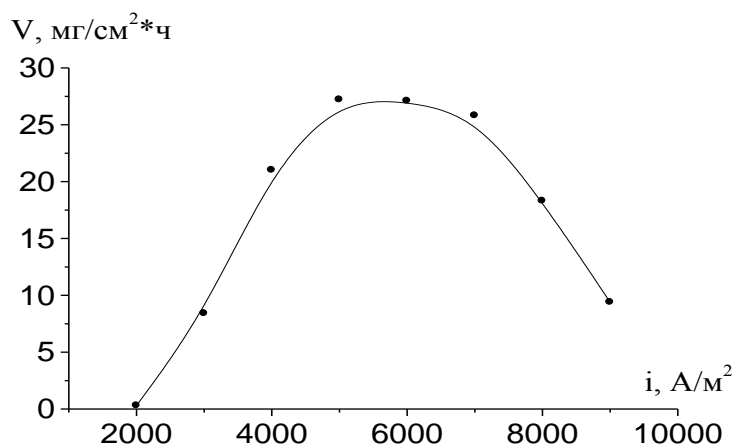


Рис. 1. Влияние плотности тока на вольфрамовых электродах на скорость растворения вольфрама ($C_{\text{HCl}}=2\text{M}$, $\tau = 30$ мин)

скорости растворения вольфрамовых электродов, и в среднем она составляет $27,6 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$. Усиление процесса растворения при повышенных плотностях тока можно объяснить тем, что в анодном полупериоде, согласно уравнению Тафеля, с повышением плотности тока потенциал смещается в более положительную область и соответственно интенсифицируется растворение металла. Дальнейшее снижение скорости растворения обусловлено пассивацией электрода в результате образования плотного слоя оксидов вольфрама и протеканием побочных процессов.

Результаты опытов показали, что растворение вольфрама при поляризации постоянным током в солянокислых растворах практически не происходит, так как прохождение тока через вольфрамовые пластинки затрудняется вследствие образования толстых слоев оксидов металла. Растворение же вольфрама при поляризации промышленным переменным током с частотой 50 Гц объясняется тем, что в данном случае ток протекает в двух направлениях: в анодном полупериоде указанный металл окисляется и образуется оксидная пленка, а в катодном частично восстанавливаются образовавшиеся на поверхности электрода оксидные пленки и выделяется водород. Следует отметить, что обратное

восстановление вольфрамат-ионов не происходит, так как процесс протекает с высоким перенапряжением, и в целом при поляризации переменным током двух вольфрамовых электродов они растворяются.

Кроме того, необходимо подчеркнуть, что при поляризации вольфрамовых электродов переменным током в растворе соляной кислоты визуально наблюдается изменение окраски раствора до красно-коричневой, а при самых высоких плотностях тока раствор окрашивается в синий цвет, что свидетельствует об образовании трех- и пентавалентных ионов металла. Помимо этого образуется черный осадок оксидов вольфрама. Низковалентные ионы вольфрама неустойчивые, они постепенно переходят в шестивалентную форму.

На процесс растворения вольфрама значительно влияет концентрация соляной кислоты (рис. 2).

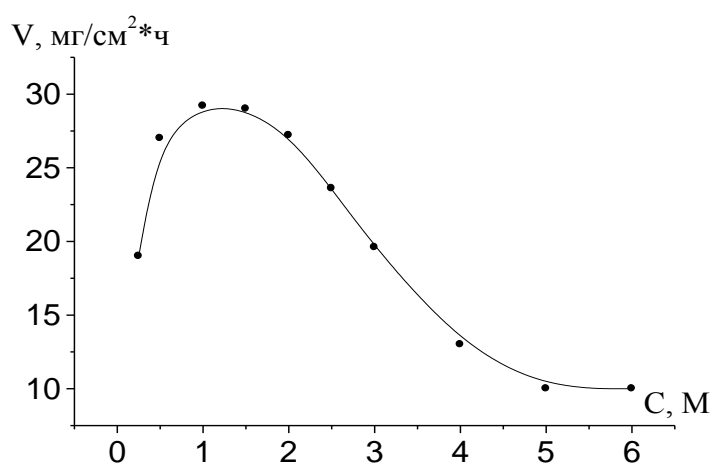


Рис. 2. Влияние концентрации соляной кислоты на скорость растворения вольфрама ($i_w = 5000$ А/м², $\tau = 30$ мин)

Эксперименты показали, что при изменении концентрации соляной кислоты от 0,25 до 1,0 М скорость растворения вольфрамовых электродов растет, а при дальнейшем повышении концентрации кислоты уменьшается. Очевидно, в более концентрированных растворах происходит солевая пассивация вольфрама вследствие внедрения хлорид-

ионов в оксидную пленку на поверхности электродов.

На рис. 3 представлены результаты исследования влияния продолжительности электролиза на скорость растворения вольфрамовых электродов. С увеличением продолжительности электролиза скорость растворения металла постепенно падает, видимо, происходит пассивация электрода в результате формирования относительно толстых слоев оксидов вольфрама. При малой продолжительности не успевают формироваться плотные слои оксидов на поверхности металла и процесс его растворения протекает довольно интенсивно.

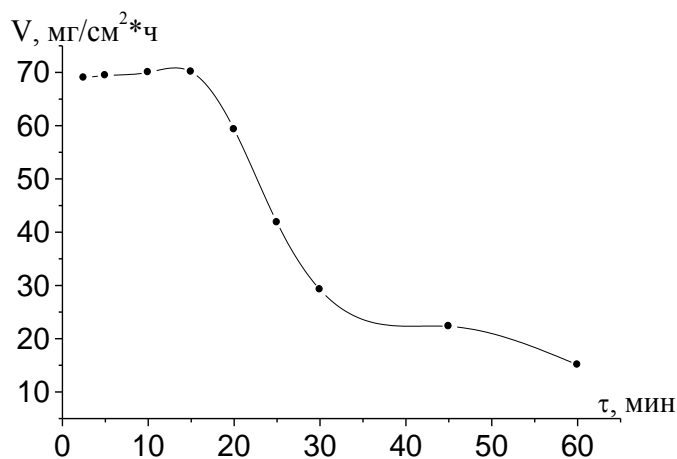


Рис. 3, Влияние продолжительности электролиза на скорость растворения вольфрама ($i_w = 5000 \text{ А/м}^2, C_{\text{HCl}} = 1 \text{ М}$)

При более повышенных температурах электролита наблюдается аномальное снижение скорости растворения вольфрама (рис. 4). Как известно из закона Вант-Гоффа, с увеличением температуры скорость любой химической реакции повышается. Данное же аномальное снижение скорости растворения металла с повышением температуры электролита, как мы полагаем, наблюдается для всех металлов, ионизация которых протекает через стадию образования промежуточных оксидных соединений. По-видимому, при более высоких температурах электролита на поверхности металла формируются плотные мелкозернистые

соединения разной его валентности, которые в определенной мере пассивируют электрод. Кроме того, при нагревании электродные процессы становятся более обратимыми, и в связи с этим оксиды, образовавшиеся в анодном полупериоде, обратно восстанавливаются в катодном полупериоде до более низковалентного состояния. Эти реакции циклически повторяются в каждом периоде переменного тока, оказывая существенно воздействуя на скорость растворения вольфрама.

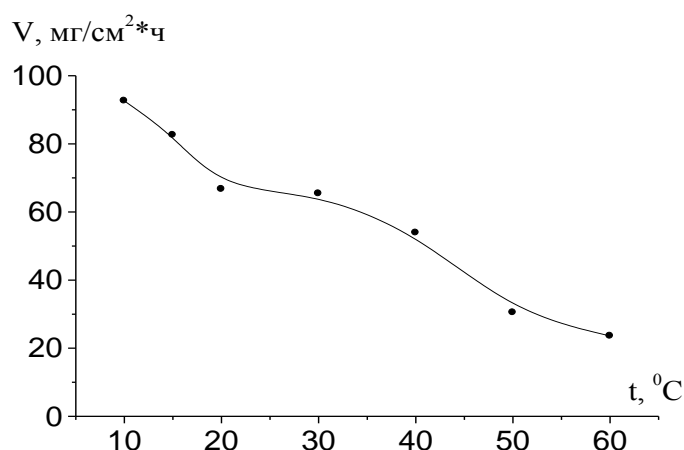


Рис. 4. Влияние температуры электролита на скорость растворения вольфрама ($i_w = 5000 \text{ A/m}^2$, $C_{\text{HCl}} = 1\text{M}$, $\tau = 15 \text{ мин}$)

Наряду с этим было исследовано влияние плотности тока на вольфрамовых электродах при поляризации переменным током на скорость растворения металла с образованием оксидов металлов и его ионов в отдельности (рис. 5). Как видно, из этого рисунка, в течение 15 мин вольфрам растворяется в основном с образованием оксидов металла.

Итак, на основании экспериментальных данных нами установлено, что в солянокислом растворе при поляризации промышленным переменным током наблюдается заметное растворение вольфрамовых электродов. Показано, что скорость растворения вольфрама существенно зависит от плотности тока, продолжительности электролиза, температуры и концентрации соляной кислоты.

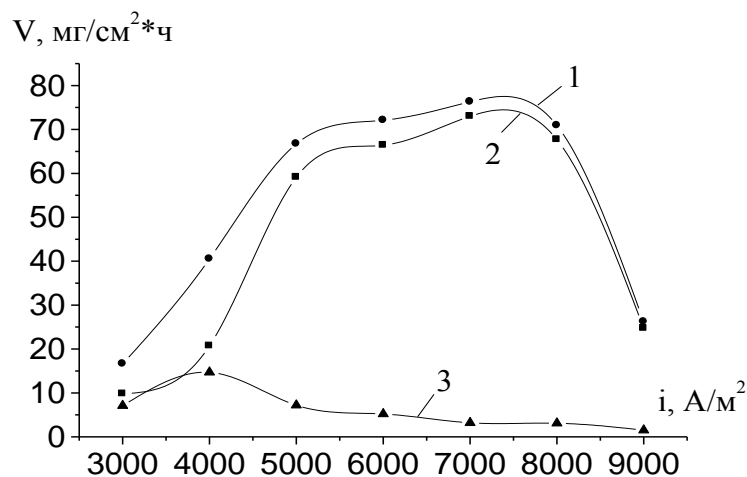


Рис. 5. Влияние плотности тока на вольфрамовых электродах на общую скорость растворения вольфрама (1), на скорость образования оксидов (2) и ионов металла (3): $C_{\text{HCl}}=1\text{M}$, $\tau=15\text{мин}$

Дитература

1. Сонгина О.А. Редкие металлы. М.: Metallurgy, 1964. С.47-101.
2. Диденко А.Н., Лебедев В.А., Образцов С.В. и др. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока // Интенсификация электрохимических процессов в гидрометаллургии. М.: Наука, 1988. С. 189.
3. Шульгин А.П., Электрохимические процессы на переменном токе. Л.: Наука, 1974. 192 с.
4. Баешов А.Б. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтез их соединений. – Алма-ата. Наука, 1990, -108с.
5. Бундже В.Г., Горбачева В.М., Дунаев Ю.Д., Кирьяков Г.З. Электрохимическое поведение молибдена и вольфрама в кислых и нейтральных растворах // Электроды и электролиты. Труды института химических наук. АН КазССР. 1967. Т. 15. С.15-20.
6. Поздеева А.А., Антоновская Э.И., Сухотин А.М. Электрохимическое поведение вольфрама в кислых и щелочных средах. Природа и состав

анодных пленок // Работы по термодинамике и кинетике химических процессов. Изд. «Химия» Ленинград. ГИПХ. 1970. Т.66. С.75-94.

Резюме

Ёндірістік айнмалы токпен поляризациялансан вольфрамның тцз ҺышҺылы ерітіндісінде еру жасдайлары алсаш рет зерттелді. Вольфрамның ҺышҺылды ерітінділерде еруінің оптимальды параметрлері аныҺталды.

Институт органического катализа поступила

и электрохимии им. Д.В. Сокольского

Абдуали Баешович Баешов. Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского. Тел. Раб. 291-57-03

Умида Абдрахмановна Абдувалиева. Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского. Тел. Раб. 291-57-03

Мурат Журинович Журинов. Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского. Тел. Раб. 291-68-04