

УДК 541.13

А.Б. БАЕШОВ, У.А. АБДУВАЛИЕВА, М.Ж. ЖУРИНОВ

## РАСТВОРЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕСТАЦИОНАРНЫМИ ТОКАМИ

Приведены результаты исследования электрохимического поведения вольфрама при поляризации промышленным переменным током в щелочной среде в зависимости от плотности тока, концентрации и температуры раствора, продолжительности электролиза.

Чистый вольфрам в виде проволоки, ленты и различных деталей применяют в производстве электрических ламп, в радиоэлектротехнике, рентгенотехнике [1]. Вольфрам содержащие стали характеризуются большой прочностью на износование, устойчивостью к высоким температурам и химическим реагентам, пластичностью, упругостью и стойкостью. Устойчивость этого металла объясняется образованием на его поверхности оксидов, многие из которых обладают полупроводниковыми свойствами [2]. Эти и другие свойства вольфрама, благодаря которым он широко применяется в различных отраслях техники, вызывают большой интерес исследователей как к его физико-химическим характеристикам, так и к электрохимии.

Как известно [3], одной из особенностей электрохимического поведения тугоплавких металлов, представителем которых является вольфрам, считают анодную ионизацию через неметаллическую твердую фазу, т.е. при наложении анодного потенциала упомянутые металлы не переходят непосредственно в раствор в виде металл-ионов, а образуют твердые поверхностные пленки из их соединений, значит, анодное растворение тугоплавких металлов протекает через стадию образования оксидных пленок. Достаточно подробно исследовано анодное поведение вольфрама [4-6].

В последние два десятилетия внимание исследователей привлекают процессы, протекающие под действием различных нестационарных форм тока. Нами, в частности, исследованы процессы растворения титана, молибдена в водных растворах кислот и гидроксидов при поляризации переменным током промышленной частоты [7-10], и установлено, что указанные электроды при этом интенсивно растворяются. В этой связи представляется интересным и поведение воль-

фрама при поляризации переменным током. К тому же, в отличие от других форм нестационарных токов, переменный ток получается легко, непосредственно из сети.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса растворения вольфрама при поляризации переменным током частотой 50 Гц в растворе гидроксида натрия в зависимости от плотности тока, концентрации электролита, температуры и продолжительности электролиза. Результаты растворения оценивались по значениям выхода по току (ВТ) и скорости растворения вольфрама.

На рисунке 1 приведена зависимость ВТ и скорости растворения вольфрамовых электродов от плотности тока на них. В интервале плотностей тока от 200 до 1000 А/м<sup>2</sup> наблюдается резкое повышение ВТ. Интенсивное растворение вольфрамовых электродов при поляризации переменным током объясняется следующим образом. Каждый электрод, находясь в анодном полупериоде электрохимически окисляется, а в катодном полупериоде обратное восстановление образовавшихся продуктов не происходит, т.к. восстановление ионов вольфрама протекает при более отрицательных потенциалах и с высокими перенапряжениями. Следовательно, при поляризации переменным током происходит только один процесс – это целенаправленный процесс растворения металлов.

Увеличение ВТ и скорости растворения вольфрама с повышением плотности тока при поляризации переменным током предположительно можно объяснить тем, что ионизация металла протекает через стадию образования оксидных пленок. При невысоких плотностях тока скорость окисления очень мала и образуются оксиды, в которых металл имеет низкую степень окисления и в катодном полупериоде возможен процесс

их восстановления в еще более низковалентную форму. В целом создается впечатление, что образуется очень мало недоокисленных форм вольфрама. При высоких же плотностях тока усиливается скорость процесса, происходит более глубокое окисление – и возможность обратного восстановления ослабевает. Выход конечного продукта увеличивается, к тому же оксиды шестивалентного вольфрама легко растворяются химически в гидроксиде натрия по реакции:



т.е. производится отвод продукта от электрода, это, в свою очередь способствует увеличению скорости реакции в прямом направлении.

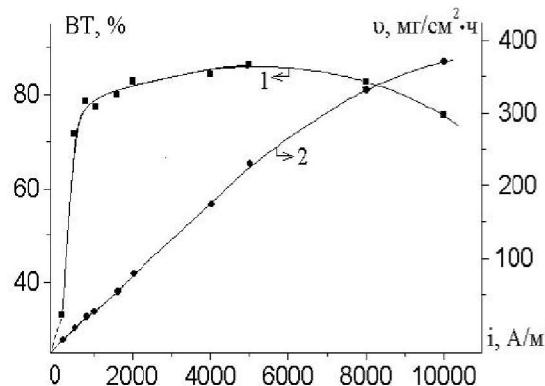


Рис. 1. Зависимость ВТ (1) и скорости растворения (2) вольфрама от плотности тока на электродах  
( $C_{\text{NaOH}} = 0,5\text{M}$ ;  $\tau = 0,5\text{ч}$ )

Авторами [11] ранее установлено, что при поляризации переменным током увеличивается скорость химического растворения палладия. В случае наших экспериментов увеличение ВТ растворения вольфрама, по-видимому, связано также с усилением химического растворения.

Для сравнения нами было исследовано анодное растворение вольфрама при поляризации постоянным током. Установлено, что при анодной поляризации вольфрамового электрода на его поверхности образуется толстый слой оксидных пленок толщиной до  $0,2 - 0,8\text{мм}$ . В этой связи между электродами устанавливается очень высокое напряжение, достигающее  $20 - 22\text{ В}$ , что отражено на рисунке 2. А при поляризации же переменным током на поверхности вольфрамовых электролов образуется очень тонкая оксидная пленка и при этом напряжение между электродами, при плотностях тока на электродах  $2000\text{ A/m}^2$  составляет  $3 - 4\text{ В}$ . Это позволяет полагать, что

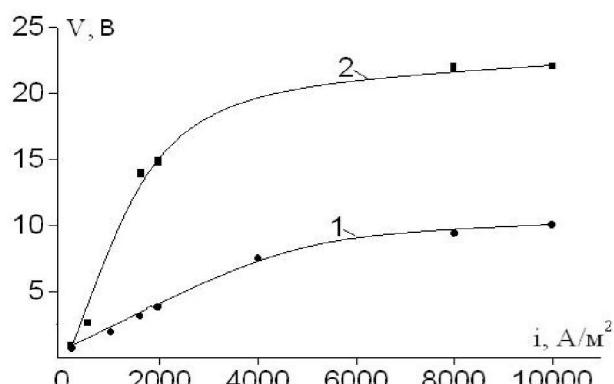
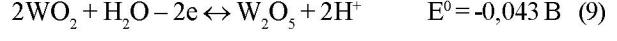
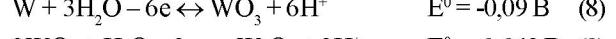
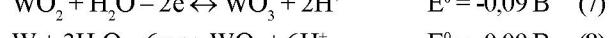
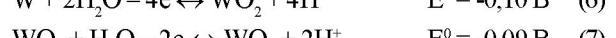
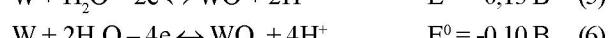
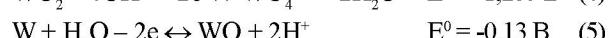
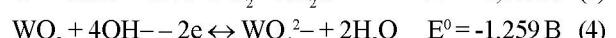
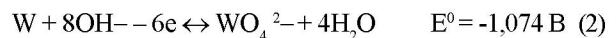


Рис. 2. Влияние плотности переменного (1) и постоянного (2) токов на вольфрамовых электродах на напряжение ( $C_{\text{NaOH}} = 0,5\text{M}$ ;  $\tau = 0,5\text{ч}$ )

расход электроэнергии при растворении вольфрама переменным током уменьшается более чем в 3-4 раза.

Из литературы известно [12], что электроокисление, т.е. растворение вольфрама в анодном полупериоде может протекать по следующим реакциям:



ВТ при поляризации переменным током рассчитан на анодный полупериод переменного тока по шестизарядной реакции (2).

На рисунке 3 представлены результаты исследования влияния концентрации гидроксида натрия на скорость растворения вольфрамовых электролов. Как видно из рисунка, с повышением концентрации гидроксида натрия наблюдается снижение ВТ и скорости растворения металла. Влияние концентрации щелочи свидетельствует об участии гидроксид-ионов в формировании оксидных пленок на поверхности вольфрама. При низких концентрациях щелочи предельный ток растворения обусловлен недостаточно быстрым подводом гидроксильных ионов к поверхности электрода. При больших концентрациях ограничения скорости электрорасщепления связаны с

замедленностью отвода продуктов реакции через слой образовавшихся оксидных пленок. С увеличением концентрации щелочи скорость процесса электроокисления вольфрама уменьшается, что связано также с усилением пассивации поверхности, в результате образования на поверхности электрода оксидной непроводящей пленки  $\text{WO}_3$ .

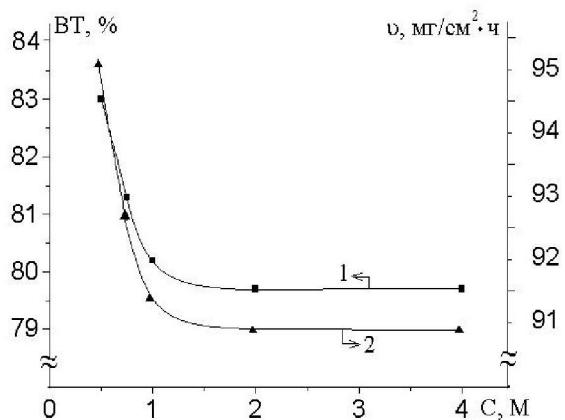


Рис. 3. Зависимость ВТ (1) и скорости растворения (2) вольфрама от концентрации гидроксида натрия ( $i_w = 2000 \text{ A/m}^2$ ;  $\tau = 0,5 \text{ ч}$ )

Изучение влияния продолжительности электролиза на ВТ и скорость растворения вольфрамовых электродов (рис.4) показало, что при более продолжительном электролизе ВТ и скорость растворения вольфрама практически остаются постоянными. На рисунке 5 представлены результаты исследования изменения напряжения от продолжительности электролиза при поляризации переменным и постоянным токами. Как видно из рисунка, при применении переменного тока напряжение составляет всего 2,0-3,5 В, а в случае постоянного тока его значение достигает 20 В.

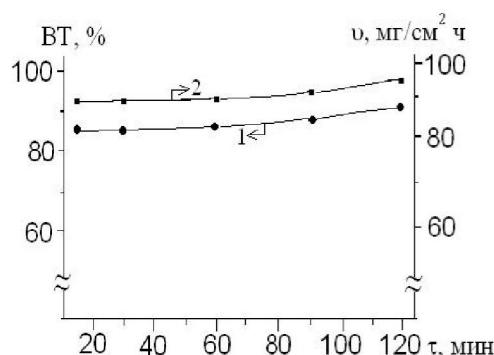


Рис. 4. Зависимость ВТ (1) и скорости растворения (2) вольфрама от продолжительности электролиза ( $i_w = 2000 \text{ A/m}^2$ ;  $C_{\text{NaOH}} = 0,5 \text{ M}$ )

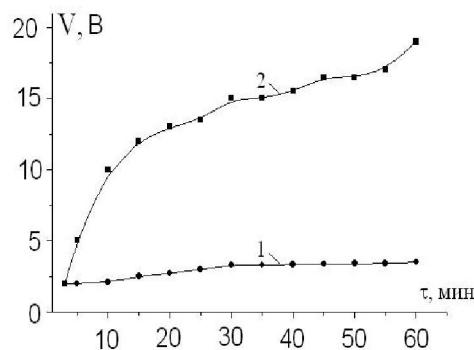


Рис. 5. Зависимость изменения напряжения между вольфрамовыми электродами от продолжительности электролиза при поляризации переменным (1) и постоянным (2) токами ( $i_w = 2000 \text{ A/m}^2$ ;  $C_{\text{NaOH}} = 0,5 \text{ M}$ ,  $\tau = 0,5 \text{ ч}$ )

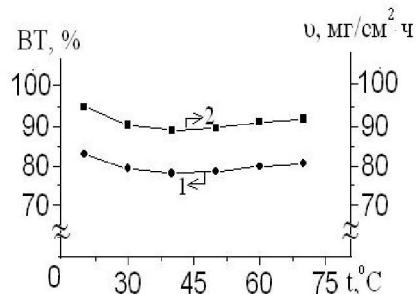


Рис. 6. Зависимость ВТ (1) и скорости растворения (2) вольфрама от температуры электролита ( $i_w = 2000 \text{ A/m}^2$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 0,5 \text{ M}$ ,  $\tau = 0,5 \text{ ч}$ )

Изучение влияния температуры электролита на процесс растворения вольфрама при поляризации промышленным переменным током проводили в интервале от 20 °C до 70 °C (рис.6).

Из полученной зависимости видно, что при повышении температуры раствора ВТ и скорость растворения вольфрамовых электродов сначала незначительно снижается, а потом практически остается постоянным, и хотя, как известно из общих закономерностей, химии с повышением температуры скорость процесса возрастает, то в случае вольфрама изменение скорости реакции аномальное, которое пока объяснить трудно.

Таким образом, на основании экспериментальных данных нами впервые установлено, что в щелочных растворах при поляризации переменным током вольфрамовые электроды интенсивно растворяются. Скорость и ВТ растворения металла зависят от условий электролиза. Показано, что в оптимальных условиях ВТ растворения вольфрамовых электродов превышает 80%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. 20-е изд., испр. / Под ред. Рабиновича В.А. Л.: химия. 1979. 720 с.
2. Валько А.Т., Зосимович Д.П. «Журнал прикладной химии». 35. № 6. 1302. 1962.
3. Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов // Киев: Техника, 1983. С.148.
4. Лавренко В.А. Кинетика электролитического анодного окисления вольфрама // Журнал физической химии. 1961. Т.35, №5. С. 1095-1102.
5. Васько А.Т., Тоболович В.В., Городынский А.В. Кинетика электрохимического окисления вольфрама в широком интервале температур // Укр. Хим. Журнал. 1973. Т.39, № 7. С. 728-730.
6. Васько А.Т. Электрохимия вольфрама – «Техника». 1969. 164 с.
7. Баешов А., Изтлеуов Г., Баешова А.К., Журинов М.Ж. Растворение титана после предварительной электрохимической поляризации. Вестник КазНУ. Серия химическая. 2004. №3. С. 110-115.
8. Баешов А., Баешова А.К., Букетов Г.К., Рустембеков К.Т. Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током // Термодинамика и кинетика технологических процессов. Караганда, 1992. С. 66-70.

9. Баешова С.А., Баешов А. Электрохимическое растворение молибдена в сернокислом растворе при поляризации переменным током. Химический журнал Казахстана. 2004. №1. С.74-79.

10. Баешов А., Журинов М., Баешова С. Поведение молибдена в растворе гидроксида калия при поляризации переменным током. Известия НАН РК, серия химич. 2005. №2. С. 31-37.

11. Баешов А., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. Изучение электрохимического поведения палладия в солянокислой среде при поляризации промышленным переменным током. Известия НАН РК, серия химич. 2006. №3. С.43-46.

12. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с., ил.

## Резюме

Ондірістік айнымалы токпен поляризацияланған вольфрам электродтарының сілтілі ерітінділердегі электрохимиялық қасиеттері зерттелген. Вольфрамның еру процесіне ток тығыздығының, ерітінді концентрациясының және температурасының, электролиз ұзақтығының әсерлері қарастырылған.

*Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
г. Алматы* Поступила 10.07.2007 г.