

А.Б. БАЕШОВ, С.Н. МАКАШЕВ, М.М. ЖУНУСБЕКОВ

РАСТВОРЕНИЕ ВАНАДИЯ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Впервые исследовано электрохимическое поведение ванадия в сернокислых растворах при поляризации промышленным переменным током. Показано, что в оптимальных условиях выход по току растворения ванадия превышает 40 %.

В настоящее время помимо традиционного использования ванадия в металлургии (для повышения качества специальных сплавов) и в химической промышленности (катализаторы, красители и т. д.), он и его соединения все шире используются в ряде новейших отраслей современной техники (полупроводники, сверхпроводники, медицина и т.д.) [1-3]. Ванадий обладает высокой коррозионной стойкостью в органических и некоторых неорганических агрессивных средах. По стойкости к действию хлористоводородной и серной кислот он значительно превосходит титан и нержавеющую сталь. Ванадий в меньшей сте-

пени, чем ниобий и тантал, окисляется в атмосфере CO_2 , обладает высокой стойкостью в расплавленных металлах, применяющихся в качестве теплоносителей [4]. В литературе [5-8] рассматривались работы, посвященные исследованию свойств ряда металлов и их соединений при поляризации переменным током. Задача данной работы состояла в изучении свойств металлического ванадия при поляризации переменным током промышленной частоты (50Гц) в растворах серной кислоты. Изучено влияние различных параметров (плотности тока, концентрации кислоты, продолжительности электролиза, темпера-

туры раствора) на выход по току растворения ванадия.

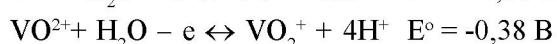
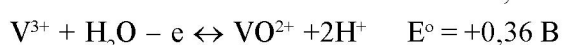
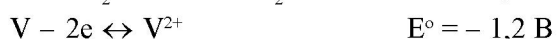
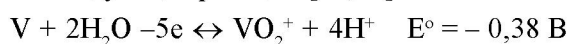
Электролиз проводили в стеклянном электролизере объемом 150 мл. В качестве рабочего электрода использовали металлический ванадий марки ВнПл-1, с объемным содержанием основного металла 99,48 %. Вспомогательным электродом служил графит. Площадь рабочей поверхности обоих электродов составила 2 см². Основные опыты проводили при комнатной температуре.

Результаты предварительных опытов показали, что при поляризации ванадия синусоидальным переменным током наблюдается растворение металла с образованием четырехвалентных ионов. Образовавшиеся в растворе аквапроизводные оксованадила VO²⁺, характеризуются светло-синей окраской: VO²⁺ + 2H⁺ + 4H₂O = [VO(OH)₂]₂²⁺. Оксованадилная группировка VO²⁺ отличается высокой устойчивостью, так как связь между ванадием и кислородом близка к двойной.

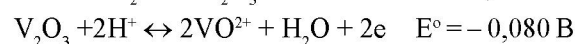
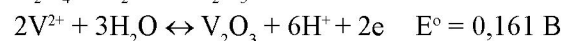
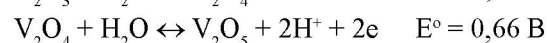
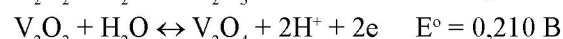
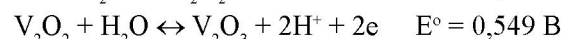
Вышеуказанная группировка в зависимости от природы лигандов может входить в состав, как катионных или анионных комплексов, так и нейтральных молекул [9].

При поляризации металлического ванадия синусоидальным переменным током идет электрохимическое растворение металла с образованием ионов четырехвалентного ванадия. Раствор при этом окрашивается в синий цвет, что характерно для ионов ванадила VO²⁺, количество образовавшихся ионов ванадия (IV) определяется фотоколориметрическим методом, выход по току растворения металла рассчитывали на анодный полупериод переменного тока. В ходе электролиза (особенно при высоких плотностях тока) можно было наблюдать достаточно интенсивное выделение водорода на ванадиевом электроде.

При поляризации переменным током в анодном полупериоде переменного тока могут протекать следующие реакции [10,11]:



Кроме того, ванадий может растворяться через стадию образования оксидных пленок:



При исследовании влияния плотности переменного тока в интервале 500-4000 А/м² выявлено, что с ее увеличением выход по току растворения ванадия растет, это объясняется тем, что согласно уравнению Тафеля ($\Delta E = a + \lg i$), с увеличением плотности тока в анодном полупериоде, потенциал смещается в более положительную сторону, это, соответственно, повышает скорость растворения ванадия (рис. 1). При плотностях тока выше 3000 А/м² идет интенсивное выделение водорода, которое ведет к образованию гидридов и разрушению электродов.

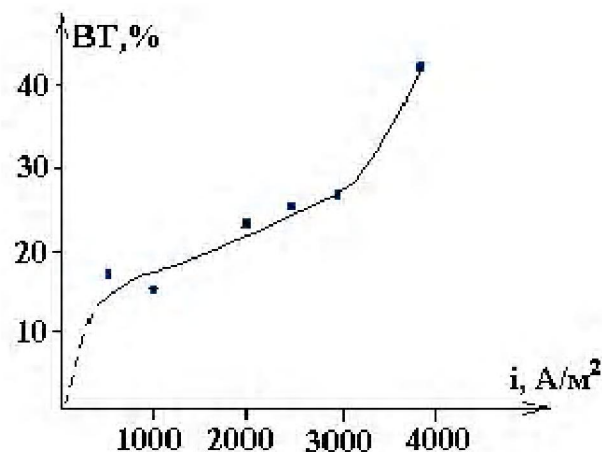


Рис. 1 Зависимость выхода по току растворения ванадия от плотности тока в 1 н растворе серной кислоты.

Для сравнения исследовано влияние анодной плотности тока при поляризации постоянным током в интервале 500-4000 А/м² на выход по току электрохимического растворения ванадия. Данные опыты проводили при тех же условиях электролиза. Полученные результаты показали, что в режиме поляризации постоянным током, выход по току образования четырехвалентных ионов ванадия достигает 81-85 % и практически не зависит от изменения плотности тока.

Изучено влияние концентрации серной кислоты, продолжительности и температуры электролиза на выход по току образования четырехвалентных ионов ванадия при поляризации перемен-

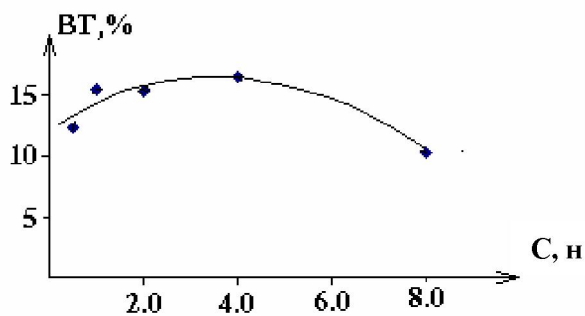


Рис. 2. Зависимость выхода по току электрохимического растворения ванадия от концентрации серной кислоты ($i_{\sim} = 1000 \text{ A/m}^2$, $\phi = 0,5 \text{ час}$, $t = 20^\circ \text{ C}$.)

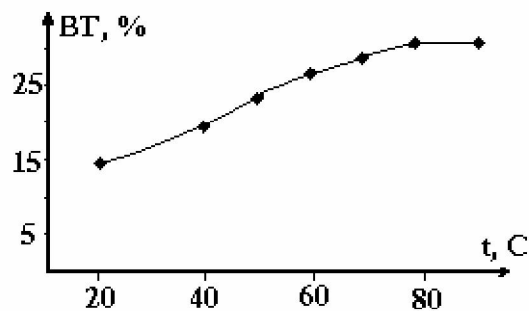


Рис.3. Зависимость выхода по току электрохимического растворения ванадия от температуры электролита ($i_{\sim} = 1000 \text{ A/m}^2$, $\phi = 0,5 \text{ час}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ н.}$)

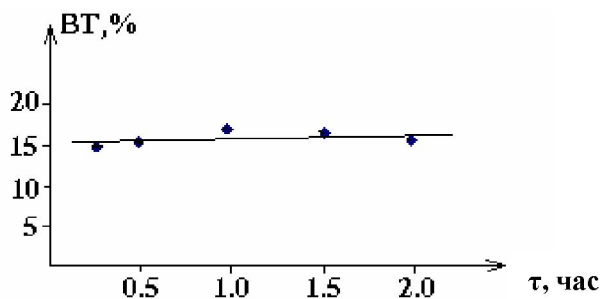


Рис. 4. Зависимость выхода по току электрохимического растворения ванадия от времени электролиза ($i_{\sim} = 1000 \text{ A/m}^2$, $t = 20^\circ \text{ C}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ н.}$.)

ным током. Повышение концентрации кислоты (до 4 н.) ведет к повышению выхода по току, а далее снижается (рис.2).

Повышение выхода по току при увеличении концентрации серной кислоты до 4 н связано с увеличением активности ионов H^+ , которые способствуют растворению металлического ванадия. Как известно [11], высокая активность ионов водорода наблюдается в области при 3 н – 5 н концентрации серной кислоты. При дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты до 8 н выход по току растворения уменьшается, что связано с увеличением числа ионов SO_4^{2-} , которые затрудняют электрорастворение ванадия. С увеличением температуры электролита законо-

мерно увеличивается выход по току растворения ванадия (рис.3).

Изменение продолжительности электролиза практически не влияет на выход по току электрохимического растворения ванадия (рис. 4)

Далее исследовали влияние соотношения величины токов катодного и анодного полупериодов переменного тока на выход по току (табл.1) Из полученных данных видно, что при увеличении величины тока катодного полупериода идет уменьшение выхода по току растворения ванадия. При $I_k = 0,7$ и более идет интенсивное выделение водорода на электроде.

Таким образом, нами впервые установлено, что при поляризации синусоидальным переменным током промышленной частоты в сернокислом растворе наблюдается электрохимическое растворение металлического ванадия с образованием четырехвалентного иона ванадила VO^{2+} . На процесс растворения существенное влияние оказывает плотность тока и концентрация кислоты; температура электролита, а продолжительность электролиза в течение 120 мин практически не влияет на выход по току электрохимической реакции. Также исследовано влияние асимметричного тока с различными соотношениями катодного и анодного полупериодов на выход по току растворения ванадия.

Таблица 1. Зависимость выхода по току растворения ванадия от изменения соотношения величин амплитуд (I_k / I_a): Фоп- 1н H_2SO_4 , $S = 2 \text{ см}^2$, $I_k = 0 - 1000 \text{ A/m}^2$, $I_a = 1000 \text{ A/m}^2$

$I_a \backslash I_k$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	1,0
ВГ, % (V^{4+})	103,8	102,9	89,02	80,18	72,081	70,5	61,45	48,53	15,5
$M, \text{мг/см}^2 \cdot \text{ч}$	24,65	24,45	21,15	19,05	17,3	16,75	14,6	11,53	3,68

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зеликман А.Н., Корицунов Б.Г.* Металлургия редких металлов. Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1991. 110 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Под ред. Большакова. Ч. III. Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1976. – 320 с.
3. *Мизин В.Г.* Новые комплексные технологии получения чистых соединений ванадия, его сплавов и перспективы развития ванадиевой промышленности // Сборник тезисов докладов VI1 Всероссийского совещания, Международной конференции по химии, технологии и применению ванадиевых соединений. Россия, Пермская обл., г. Чусовой, 1996. С. 56-59.
4. *Ефимов Ю.В., Барон В.В., Савицкий Е.М.* Ванадий и его сплавы. М.:Наука, 1969. – 201 с.
5. *Баешов А.Б., Букетов Г.К., Рустембеков К.Т.* Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током // Сб. науч. труд. Термодинамика и кинетика технологических процессов. Караганда: КарГУ, 1992. С. 66-70.
6. *Баешов А.Б., Джунусбеков М.М., Баешова А.К.* Поведение хрома при поляризации переменным током в растворе серной кислоты. Тр. Междунар. конф. Молодые ученые – 10-летию независимости Казахстана, Алматы, 2001.- С. 499-502.
7. *Баешов А.Б., Галиева А., Андамасов А.* Исследование электрорастворения железных электродов при поляризации переменным током. // Комплексное использование минерального сырья, 1993, № 5, с. 86-88.

8. *Баешов А.Б., Тулешова Э.Ж., Баешова А.К.* О влиянии различных параметров на электрохимическое поведение серебра при поляризации промышленным переменным током. // сб. трудов Респ. Научно-техн. конференции, РК, Кентау, 2006, с. 56-60.

9. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов.- 4-е изд. М. Высшая школа. Издат. Центр «Академия» 2001., – 406 с.

10. *Гончаренко А.С.* Электрохимия ванадия и его соединений. Изд-во «Металлургия», 1968. – 173 с.

11. Справочник по электрохимии. Под. Ред. А.М.Сухотина, Л., химия, 1981-488с.

Резюме

Өндірістік айналымды токпен поляризацияланған ванадий электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті алғаш рет зерттелді. Ванадийдің еруіне негізгі электрохимиялық параметрлердің әсерлері қарастырылды. Оңтайлы жағдайда ванадийдің еруінің ток бойынша шығымы 40 %-дан асатындығы көрсетілді.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК,
г. Алматы
Международный казахско-турецкий
университет им. Х.А.Ясави
г. Туркестан*

Поступила 21.01.008 г.