

УДК. 541.13

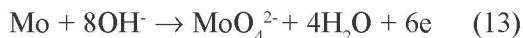
А.Б. БАЕШОВ, Н.С. ИВАНОВ, А.С. ДАУЛЕТБАЕВ, М.Ж. ЖУРИНОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДЕНА В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

Исследовано электрохимическое поведение молибдена в аммиачных растворах потенциодинамическим методом. Изучено влияние скорости развертки потенциала, концентрации аммиака, температуры электролита на участок активного растворения молибдена. При снятии циклических поляризационных кривых показано, что в катодном цикле не происходит обратного восстановления растворившегося молибдена. Растворение молибдена в анодном цикле протекает в несколько стадий.

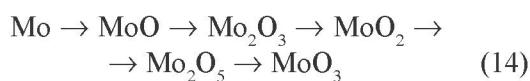
В настоящее время остро стоит проблема утилизации молибденсодержащих отходов различных производств, которые в основномрабатываются известными гидрометаллургическими методами. Одним из основных недостатков этих способов является образование токсичных продуктов, ухудшающих условия труда. Поэтому представляет большой интерес разработка электрохимических методов переработки металлических отходов молибдена, имеющих ряд преимуществ по сравнению с другими. В этой связи всестороннее исследование электрохимического поведения молибдена в водных средах имеет и практическое, и теоретическое значение.

Процесс ионизации молибдена в растворе щелочи можно описать суммарным уравнением [1]:



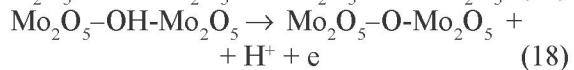
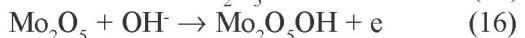
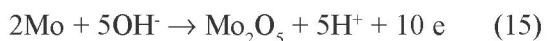
Авторы работ [2-4] считают, что в растворе гидроксида калия во всей изученной ими области потенциалов, молибден переходит в раствор в виде ионов MoO_4^{2-} . Ими показано, что при потенциалах, близких к “минус” 0,15 В на поверхности электрода начинает появляться очень тонкая видимая пленка оксида металла.

При анодной поляризации на поверхности молибдена в зависимости от условий могут образоваться пленки разного состава. Предполагается, что на поверхности металла могут образоваться следующие оксиды:



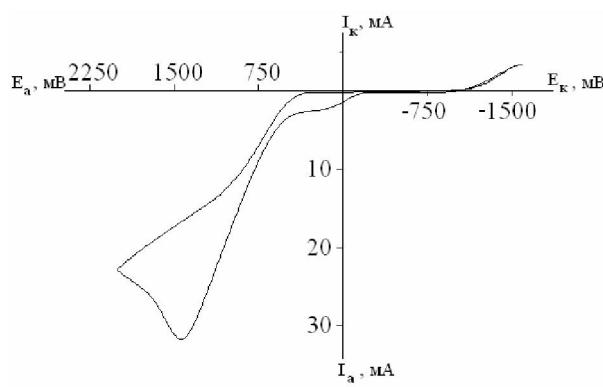
В работе [5] на основании гальваностатических и потенциодинамических поляризационных кривых полагают, что молибден в щелочных

растворах окисляется стадийно и по следующему механизму:



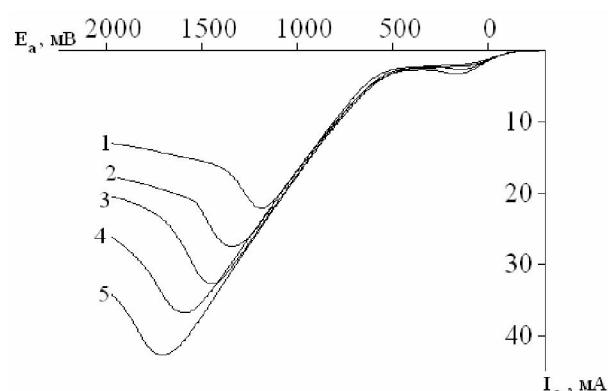
Для исследования электрохимического поведения молибдена в водных средах применялся метод регистрации потенциодинамических поляризационных кривых на потенциостате IPC Pro. Вольтамперометрические измерения проводили в термостатируемой трехэлектродной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Измерения проведены на воздухе без продувки инертными газами. В качестве рабочего электрода использовали торцовую часть молибденовой проволоки диаметром – 1мм. Измерения проводились относительно хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном KCl ($E=+0,203$ В). В качестве противоэлектрода использовали платиновую проволоку.

Исследования проводились в аммиачных электролитах на фоне сульфата аммония. На анодно-катодной поляризационной кривой, представленной на рисунке 1, в анодном цикле можно выделить три участка. Первый участок – анодная волна начала растворения с потенциала -0,25 В до +0,45 В, образование соединений низкой валентности. Второй участок – резкий рост анодного тока до +1,45 В, активное растворение. Третий участок – падение тока, переход молибдена в транспассивное состояние. На катодной ветви кривой наблюдается только выделение водорода.



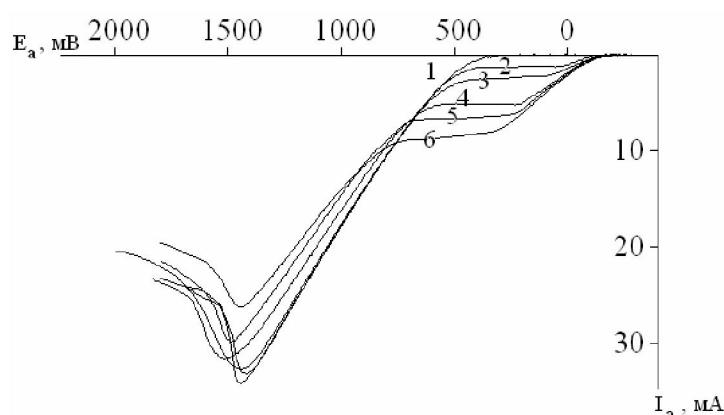
Раствор 1М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1М NH_4OH , $t=25^\circ\text{C}$,
 $V=50 \text{ мВ/с}$;

Рис. 1. Циклическая анодно-катодная поляризационная кривая молибденового электрода



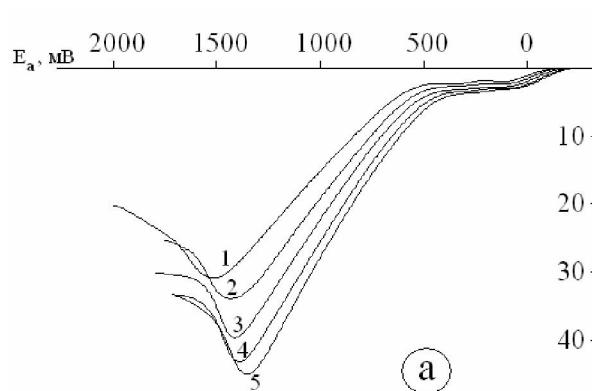
Раствор 1М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1М NH_4OH , $t=25^\circ\text{C}$, мВ/с :
1 – 15; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 150;

Рис. 2. Анодные поляризационные кривые молибденового электрода при разных скоростях развертки



$t=25^\circ\text{C}$, $V=50 \text{ мВ/с}$; фон 1М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, С, М: 1 – фон; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 3,0; 6 – 4,0;

Рис. 3. Анодные поляризационные кривые молибденового электрода при разных концентрациях аммиака



Раствор 1М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1М NH_4OH , $V=50 \text{ мВ/с}$;
а – ${}^\circ\text{C}$: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; б – ΔE , мВ :
1 – 1120; 2 – 1320; 3 – 1720

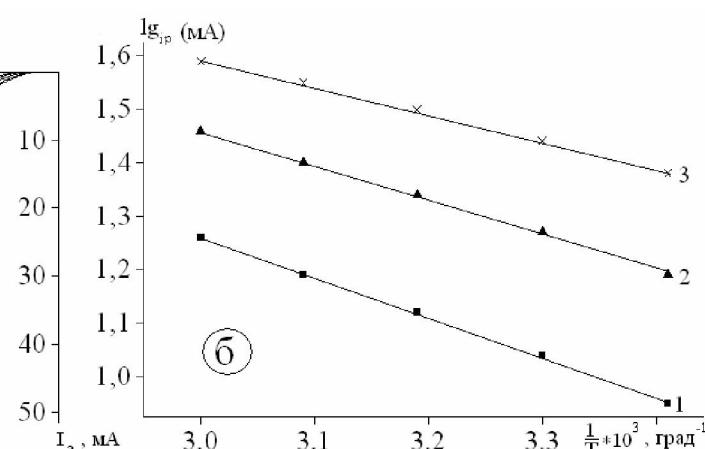


Рис. 4 – а – Анодные поляризационные кривые молибденового электрода при разных температурах раствора; б – зависимость логарифма тока от $1/T$ при различных перенапряжениях

Далее исследовался участок активного растворения в интервале потенциалов $-0,27\text{ В} \div +1,3\text{ В}$. Как показано на рисунке 2, увеличение скорости развертки потенциала с 15 мВ до 150 мВ вызывает рост анодных максимумов тока и смещение потенциалов пиков в анодном направлении, что указывает на диффузионный контроль процесса.

Рисунок 3 иллюстрирует влияние концентрации аммиака на фоне 1М сульфата натрия. Установлено, что в фоновом электролите отсутствует первая анодная волна и ее рост происходит с повышением концентрации аммиака в электролите. Это показывает, что аммиак способствует растворению молибдена с образованием низковалентных соединений. При этом до концентрации аммиака $2,0\text{ М}$, он не оказывает влияния на второй анодный максимум тока, при концентрациях выше $2,0\text{ М}$ происходит уменьшение второго максимума тока.

Как показано на рисунке 4, с повышением температуры происходит рост анодных максимумов токов окисления молибдена, также при этом увеличивается угол наклона анодных кривых, что свидетельствует о повышении скорости процесса, при этом происходит смещение потенциала пика тока в катодном направлении. Из угловой зависимости $1/T - \lg I_p$ (рисунок 4б) рассчитана энергия активации, величина которой составила при перенапряжениях $1120, 1320$ и 1720 мВ составила $8,26, 7,02$ и $5,26$ кДж/моль соответственно, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионном режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдов А.Д., Крылов В.С., Энгельгардт Г.Р. Предельные токи электрохимического растворения вольфрама и молибдена в щелочи // Электрохимия. 1980. Т.16, №2. С.192-196.

2. Сухотин А.М., Поздеева А.А., Антоновская Э.И. Пассивность металлов и электрохимия их окислов. Молибден. // Труды института прикладной химии. Москва, 1971. В.67. С.5-17.

3. Bojinov M., Kanozirski I., Tzvetoff Tz., Girginov A., A surface chafge approach to the anodic oxidation of the refractory metals niobium, tantalum, molybdenum and tungsten. // Bulg. Chem. Commun. 1999. 31, N2. P.153-171.

4. Атанасянц А.Г. Анодное поведение молибдена и вольфрама в щелочи // Тезисы докл. III-Всес. совещания по химии и технологии молибдена и вольфрама. Орджоникидзе, 1977. С. 113-114.

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. АН КазССР. Труды института химических наук. 1967. Т.15. С.15-20.

Резюме

Потенциодинамикалық өдіс арқылы аммоний ерітінділерінде молибденнің электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Молибденнің белсенді еру жағдайларына потенциал берілу жылдамдығы, аммоний концентрациясы, электролит температурасы өсерлері қарастырылды. Циклды поляризациялық қысық түсіру барысында, еріген молибденнің катод циклінде қайта тотықсыздануы байкалмады. Анод циклінде молибден бірнеше еру сатысынан өтетіндігі анықталды.

Summary

It was explored electrochemical behavior of molybdenum in a solution of ammonium sulfate and ammonia. It was studied influence of velocity of potential unrolling, the temperature of the electrolyte, concentrations of the ammonia on process of electrochemical dissolution of molybdenum. It has been shown, that recovery of molybdenum in cathode cycle does not occur. The Dissolution of molybdenum in anode cycle runs in several stages.

АО «Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского»
г. Алматы

Поступила 27.11.2010 г.