

1. *Bagotzky V. S., Vasilyev I. B.* Some characteristics of oxidation reactions of organic compounds on platinum electrodes. — *Electrochim. acta*, 1964, 9, N 7, p. 869.
2. *Effect of coreactants on electrochemical glucose oxidation / D. A. Gough, F. L. Anderson, G. Giner, C. K. Colton, J. Soldner.* — *Anal. Chem.*, 1978, 50, N 7, p. 941—942.
3. *YaO S. F., Appelby A. F., Wolfson S. K.* Anomeric effects in the electrode oxidation of carbohydrates. — *Z. für Phys. Chem.*, 1972, 82, N 2, S. 252—254.
4. *Дамьянович А.* Механизм и кинетика реакций кислородного электрода. — В кн.: *Современные проблемы электрохимии.* М.: Мир, 1971.—450 с.
5. *Майрановский С. Г.* Двойной слой и его эффекты в полярографии. — М.: Наука, 1971.—88 с.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 11.04.83

УДК 669.295.087

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ХЛОРИДНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ

В. В. Волейник, Ю. Г. Олесов, В. Г. Галочка, И. Е. Лукошников, В. В. Павлов

Выбор оптимальных параметров анодного процесса при объемном электрохимическом рафинировании отходов титана и его сплавов, основанном на использовании окислительно-восстановительных реакций в циркулирующих электролитах [1], базируется на анализе закономерностей окисления ионов двухвалентного титана до трехвалентного на нерастворимом аноде из различных материалов.

Целью данной работы было исследование зависимости потенциала графитового и некоторых металлических анодов от плотности тока в различных расплавах, содержащих хлориды титана и близких к равновесным по отношению к металлическому титану.

Основой электролита служила эквимольная смесь NaCl—KCl, эта же смесь с добавкой 40 % MgCl₂ и отработанный электролит магниевого производства (ОЭМП). Титан вводили в виде твердого сплава NaCl—KCl—TiCl₂—TiCl₃, содержащего около 20 % растворимого титана (Ti_p). Соли помещали в протравленный титановый стакан, который устанавливали в герметичную ячейку, состоящую из реторты из жаростойкой стали и титановой водоохлаждаемой крышки с отверстием, закрытым резиновой пробкой, через которую в электролит вводили исследуемые электроды и термодару.

Электролитическую ячейку при нагревании до 400° откачивали форвакуумным насосом ВН-461М, затем заполняли аргоном до 0,1—0,2 ати, доводили температуру до заданного значения (500—850°) и выдерживали до тех пор, пока разность потенциалов между погруженным в электролит индикаторным графитовым электродом и титановым стаканом не уменьшалась до 0—50 мВ. Это свидетельствовало о практически полном восстановлении электролита и состоянии, близком к равновесному по отношению к металлическому титану.

После этого в расплав на заданную глубину погружали исследуемый анод и поляризовали его при плотностях тока (i_a) · 10⁻³ — 2 А/см² с выдержкой 5—10 с на каждой из используемых плотностей тока. Катодом и электродом сравнения служил титановый стакан, который практически не поляризуется в описанных условиях. Потенциал анода (E) фиксировали электронным осциллографом СИ-4, затем пересчитывали относительно хлорного электрода, пользуясь методами расчета и справочными данными [2]. Применение в схеме поляризации выпрямителя ВСА-5А позволило измерять потенциал анода без отключения тока электролиза. По поляризационным кривым ориентировочно оценивали область i_a , в которой происходит окисление двухвалентного титана до трехвалентного без образования четырехвалентного, и проводили затем при заданном потенциале анода в этой области длительный электролиз

с графитовым анодом в течение 30 мин. Катодом служил стакан. Через 2—3 мин после начала электролиза устанавливалась стабильная сила тока. После окончания электролиза анод поднимали в камеру охлаждения, а в расплав погружали свежий графитовый электрод. На охлажденном электроде, пользуясь следом от электролита, уточняли площадь погруженной в расплав части и затем уточняли i_a .

Некоторые поляризационные кривые представлены на рис. 1—3, а зависимости, полученные при длительном электролизе, — на рис. 4—6.

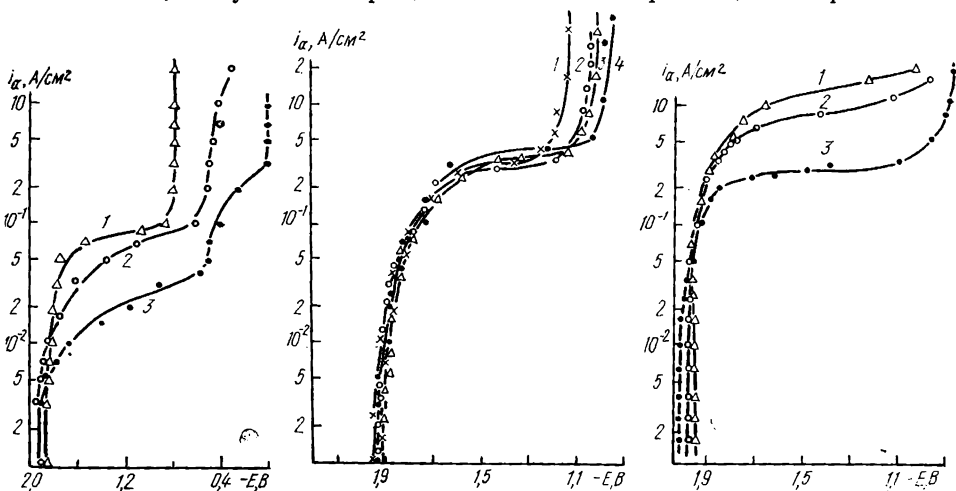


Рис. 1. Поляризация графитового анода в расплаве NaCl—KCl—40 % MgCl₂ при 500° и концентрации Ti_p, %: 1—5; 2—3; 3—1.

Рис. 2. Поляризация различных анодов в расплаве NaCl—KCl—40 % MgCl₂—5 % Ti_p при 600°: 1—сталь; 2—никель; 3—нихром; 4—графит.

Рис. 3. Поляризация графитового анода в расплаве NaCl—KCl—5 % Ti_p при температурах: 1—850; 2—775; 3—700°.

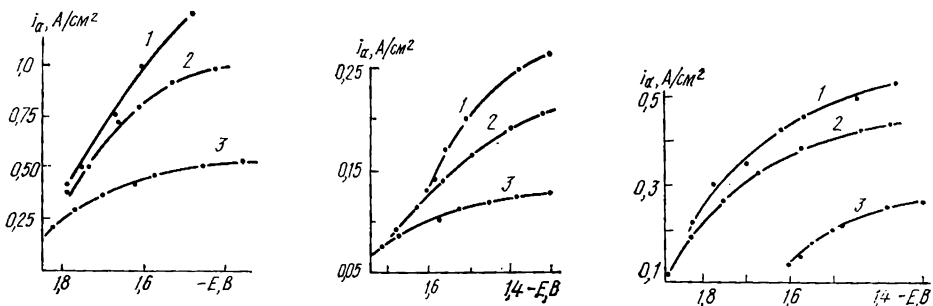


Рис. 4. Зависимость анодной плотности тока при длительном электролизе от потенциала анода в расплаве NaCl—KCl—5 % Ti_p при температурах: 1—850; 2—775; 3—700°.

Рис. 5. Зависимость анодной плотности тока при длительном электролизе от потенциала анода в расплаве NaCl—KCl—40 % MgCl₂—5 % Ti_p при температурах: 1—700; 2—600; 3—500°.

Рис. 6. Зависимость анодной плотности тока при длительном электролизе от потенциала анода при 700° разных растворителей: 1—NaCl—KCl—5 % Ti_p; 2—ОЭМП—5 % Ti_p; 3—NaCl—KCl—40 % MgCl₂—5 % Ti_p.

Участки поляризационных кривых в интервале потенциалов —2,1— —1,2 В соответствуют процессу перезаряда двухвалентного титана в трехвалентный [2]; при этом средняя валентность титана в приэлектродном слое (n_{cp}) может быть найдена из выражения:

$$E = E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^* + 1,984 \cdot 10^{-4} T \lg \frac{n_{cp} - 2}{3 - n_{cp}},$$

где E^* — условный формальный окислительно-восстановительный потенциал.

При менее отрицательных потенциалах трехвалентный титан превращается в четырехвалентный. Однако этот участок поляризационных кривых на рисунках имеет иной вид, хотя и должен описываться зависимостями $E - \lg i_a$, подобными тем, которые характерны для окисления двухвалентного титана. Кроме того, предельного тока этой реакции удастся достичь только в бедных титаном расплавах (рис. 1) при невысоких температурах. По-видимому, образующийся четырехвалентный титан дает летучий $TiCl_4$, при выделении перемещающий электродлит в приэлектродном слое, что уменьшает поляризацию анода.

Если анод изготовлен не из электрохимически индифферентного графита, а из металлов, то наряду с реакцией окисления ионов титана может протекать ионизация материала электрода, то есть его анодное растворение. Однако при достаточно высокой концентрации двухвалентного титана этот сопряженный процесс получает развитие лишь при относительно высоких плотностях тока, причем чем электроотрицательнее металл анода, тем при более отрицательном потенциале становится заметным этот сопряженный процесс (рис. 2).

С повышением температуры и концентрации титана в расплаве поляризация анода уменьшается. При этом увеличение предельной плотности тока для реакции окисления двухвалентного титана в 1,5 раза при потенциале $-1,5 \div -1,2$ В достигается в результате повышения примерно в 2 раза концентрации Ti_p (см. рис. 1) или температуры на 75° (см. рис. 3—5). Это свидетельствует о концентрационном характере поляризации, связанной со скоростью диффузии комплексных группировок, образованных ионами Ti^{2+} , к поверхности анода, а образованных ионами Ti^{3+} — в глубину электролита от анода. Еще более наглядно концентрационный характер поляризации проявляется при сопоставлении зависимости $E - i_a$ для одной и той же температуры и концентрации Ti_p , но в разных растворителях (см. рис. 6).

Предельные плотности тока в расплаве $NaCl - KCl$ и отработанном расплаве магниевое производства близки, а при добавке 40 % $MgCl_2$ — ниже в 2—2,5 раза. Таково, примерно, и соотношение величин вязкости этих расплавов, которой обратно пропорциональны коэффициенты диффузии.

Отсюда следует, что зависимость $E - i_a$ во всех электролитах в области окисления двухвалентного титана до трехвалентного может быть описана известными выражениями концентрационной поляризации, с помощью которых, зная коэффициенты диффузии ионов в различных растворителях, можно рассчитать рабочие плотности тока, обеспечивающие заданный потенциал анода. Из сопоставления рис. 2—6 следует, что при обычных для электролиза концентрациях растворимого титана и температурах можно вести окисление двухвалентного титана при достаточно высоких плотностях тока, особенно при $800 - 850^\circ$ (до $1,0$ А/см²) без интенсивного растворения металлических анодов (сталь, никель, нихром) и образования летучего $TiCl_4$.

Таким образом, в хлоридных титаносодержащих расплавах анодное окисление двухвалентного титана до трехвалентного протекает в области концентрационной поляризации. Этот процесс без образования летучего $TiCl_4$ и интенсивного растворения металлических анодов возможен при достаточно высоких плотностях тока ($0,1 - 1,0$ А/см²) и концентрации Ti_p 1—5 % при $500 - 850^\circ$ в различных хлоридных расплавах.

1. *Волейник В. В.* Окислительно-восстановительные реакции в циркулирующих расплавах как фактор интенсификации и управления качеством при рафинировании переходных металлов. — В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. 2. Электрохимия ионных расплавов: Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по физ. химии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1979, с. 21—23.
2. *Смирнов М. В.* Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. — М.: Наука, 1973.—191 с.