

7. Мошненко В. М., Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. // Журн. неорган. химии. -1975. -20. -С. 1061—1065.
8. Мошненко В. М., Яковлев Б. В., Чернов Р. В. // Укр. хим. журн. -1980. -46. -С. 13—15.
9. Бойко О. И., Чернов Р. В. // Там же. -1983. -49. -С. 548—551.
10. Делимарский Ю. К., Голов А. Г., Низов А. П., Чернов Р. В. // Там же. -1968. -34. -С. 1227—1234.
11. Делимарский Ю. К., Голов А. Г., Чернов Р. В. // Там же. -1969. -35. -С. 903—908.
12. Делимарский Ю. К., Сторчак П. Н., Чернов Р. В. // Электрохимия. -1973. -9. -С. 1443—1447.
13. Бойко О. И., Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. // Укр. хим. журн. -1985. -51. -С. 385—390.
14. Андрийко А. А., Бойко О. И. // Там же. -1987. -53. -С. 1279—1286.
15. А. с. № 460326 / Р. В. Чернов, В. М. Мошненко, П. Н. Сторчак. -Открытия. Изобрет. -1975. -№ 6.
16. Бойко О. И., Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. // Порошк. металлургия. -1983. -№ 6. -С. 1—5.
17. Андрийко А. А., Бойко О. И., Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. // Укр. хим. журн. -1982. -48. -С. 1186—1191.
18. Андрийко А. А. // Ионные расплавы и твердые электролиты. -Киев: Наук. думка. -1987. -С. 12—21. -Т. 2.

Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 21.03.97

УДК 541.135.3:546.77

В. В. Малышев, А. Е. Финадорин, В. И. Шаповал

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛИБДАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Исследовано электрохимическое поведение молибдена в расплавах молибдат натрия—вольфрамат натрия—оксид молибдена (VI) и платино-кислородного электрода в этих расплавах. Показано, что механизм и конечный продукт электровосстановления оксидных форм молибдена (VI) зависит от кислотно-основных свойств расплава, задавая которые можно управлять электродным процессом. На основании экспериментов по электролизу расплавов $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ найдены области выделения молибдена и его диоксида, зависящие от условий электролиза (концентрации оксида молибдена (VI), температуры).

В [1—3] показано, что вольфрамат натрия может быть использован в качестве расплава-растворителя при электрохимическом получении молибдена из его оксида (VI). Особенности электровосстановления оксидных форм молибдена (VI) на фоне вольфраматного расплава в равновесных и неравновесных условиях изучены в [2].

Цель настоящей работы — выяснить возможность замены вольфраматного расплава молибдатным, определить особенности электрохимического поведения молибдена (VI) на фоне молибдатного расплава, уточнить условия выделения и состав катодных продуктов.

Расплавы системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ изучались и ранее [4,5]. Было установлено, что при температурах 973—1023 К на катоде выделяются натрий-молибденовые бронзы и диоксид молибдена. Система $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ вообще не изучалась. Интересно было изучить эти системы при более высоких температурах (1123—1173 К) с позиций возможности электровыделения молибдена и использования их для высокотемпературного электрохимического синтеза.

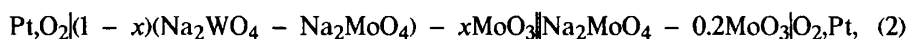
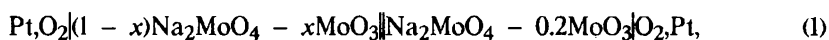
Основной методикой исследования в равновесных условиях была потенциометрия, в неравновесных — вольтамперометрия со скоростями развертки потенциала от 10 мВ/с до 10.0 В/с, соответствующими как стационарным, так и нестационарным режимам поляризации. Вольтамперные зависимости получали с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1.

© В. В. Малышев, А. Е. Финадорин, В. И. Шаповал, 1997

Эксперименты проводили в кварцевом реакторе. Анодом и контейнером для расплава служил платиновый тигель. В качестве индикаторных электродов использовали платиновые, серебряные и молибденовые электроды. Электродом сравнения служил платино-кислородный электрод $0.8 \text{ Na}_2\text{MoO}_4 - 0.2 \text{ MoO}_3/\text{O}_2$, Pt. В качестве диафрагмы, отделяющей расплав электрода сравнения от исследуемого, применяли тонкостенную пробирку из алунда [6]. Измерения проводили в атмосфере воздуха ($P_{\text{O}_2} = 21.3 \text{ кПа}$). Молибдат и вольфрамат натрия имели квалификацию "х.ч.", оксид молибдена — "х.ч.". Реактивы перед использованием сушили в вакууме при температуре 473—523 К в течение 10—15 ч и затем прокаливали при 773—823 К.

Диагностику и оценку кинетических параметров электродного процесса проводили с помощью теории стационарных и нестационарных электродных процессов [7—10]. Катодные продукты извлекали из расплава и отмывали 20 %-м раствором КОН, а затем — дистиллированной водой. Рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2 устанавливали состав осадков.

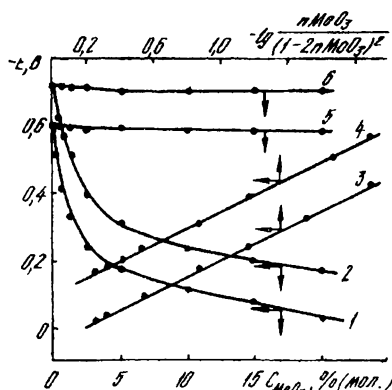
Исследование молибдатно-вольфраматных расплавов в равновесных условиях. Для этой цели нами использованы следующие электрохимические ячейки:



где М — Мо, Ag. ЭДС цепей (1)—(4) измерена в интервале концентраций MoO_3 0—25 % (мол.) при температуре 1173 К. За равновесные величины принимали такие их значения, которые оставались постоянными в пределах $\pm 0.003 \text{ В}$ в течение часа.

Экспериментальное изменение потенциалов кислородного электрода (рис. 1) объясняется принятой нами моделью

Рис. 1. Измерение потенциалов кислородного (1—4) и серебряного (5, 6) электродов в расплавах $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{MoO}_3$ (1, 3, 5) и $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{MoO}_3$ (2, 4, 6) относительно однотипного электрода сравнения Pt, $\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4 - 0.2 \text{ MoO}_3$ в обычных (1, 2, 5, 6) и логарифмических (3, 4) координатах по уравнению (18).



ионного состава расплавов. Изучаемые расплавы можно представить состоящими из нескольких сортов комплексных ионов молибдена общей формулы $\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ и слабо связанных с кислородом ионов Na^+ . Разность потенциалов E между двумя кислородными электродами, находящимися в равновесии с одной газовой фазой, но в различных по составу расплавах, состоит из потенциала E_a , вызванного различной активностью ионов O^{2-} , и E_d — диффузионного потенциала на границе двух расплавов:

$$E = E_a + E_d. \quad (5)$$

Причем

$$E_a = (2.3RT/2F) \lg(a_{\text{O}^{2-}}/a_{\text{O}^{2-}}^0), \quad (6)$$

где $a_{O^{2-}}$ и $a_{O^{2-}}^0$ — активности ионов O^{2-} в исследуемом расплаве и расплаве электрода сравнения;

$$E_{\text{д}} = - \sum_{a_i}^{a_0} \int \frac{2.3t_i RT}{z_i F} d \lg a_i, \quad (7)$$

где a_i и t_i — активность и число переноса данного сорта ионов.

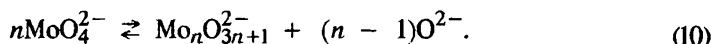
Комплексные ионы $Mo_n O_{3n+1}^{2-}$ более громоздки и менее подвижны, чем ионы Na^+ [11,12]. Поэтому основную роль в переносе тока в этих расплавах должны играть вторые, т.е. $t_{Na} \approx 1$. Из (5) с учетом этого получаем

$$E = (2.3RT/2F) \lg(a_{O^{2-}}/a_{O^{2-}}^0) + (2.3RT/F) \lg(a_{Na^+}/a_{Na^+}^0). \quad (8)$$

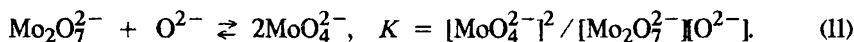
Поскольку катионная доля натрия во всех расплавах равна единице, то можно принять $a_{Na^+} \approx a_{Na^+}^0$. Отсюда

$$E = (2.3RT/2F) \lg(a_{O^{2-}}/a_{O^{2-}}^0). \quad (9)$$

Активность ионов O^{2-} в исследуемых расплавах определяется равновесием по межйонным реакциям типа



Для сравнительно небольших концентраций MoO_3 можно считать $n = 2$, и активность ионов O^{2-} будет определяться равновесием по реакции



При высоких концентрациях MoO_3 вполне возможно существование ионов $Mo_3O_{10}^{2-}$, $Mo_4O_{13}^{2-}$ и других более сложных группировок.

Обозначив долю всех "участников" равновесия (11) через n , имеем ионный баланс по молибдену

$$nMoO_4^{2-} + 2nMo_2O_7^{2-} = 1.$$

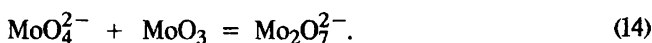
Доля стехиометрического Na_2MoO_4 и эквимольного расплава $Na_2WO_4 - Na_2MoO_4$ при условии $n_{MoO_4^{2-}} \approx 1$ и $[O^{2-}] = [Mo_2O_7^{2-}]$:

$$nO^{2-} = \frac{1}{\sqrt{K}} \quad (12)$$

и выражение для потенциала кислородного электрода:

$$E_{O^{2-}/O_2} = E_{O^{2-}/O_2}^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \sqrt{K}. \quad (13)$$

В расплавах, в которые вводится молибденовый ангидрид, ионы $Mo_2O_7^{2-}$ образуются по реакции



В этом случае

$$nMoO_4^{2-} = 1 - 2n Mo_2O_7^{2-} = 1 - 2n MoO_3, \quad (15)$$

$$nMo_2O_7^{2-} = n MoO_3. \quad (16)$$

Вводя (15) и (16) в уравнение (11), находим выражение для мольной доли ионов O^{2-} по реакции

$$\frac{1}{nO^{2-}} = \frac{K n MoO_3}{(1 - 2n MoO_3)^2}. \quad (17)$$

Используя последнее, получим конечное уравнение зависимости потенциала кислородного электрода от концентрации MoO_3 :

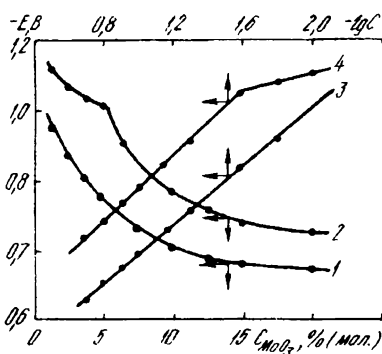
$$E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} = E^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{K n\text{MoO}_3}{(1 - 2n\text{MoO}_3)^2} = E^{**} + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{n\text{MoO}_3}{(1 - 2n\text{MoO}_3)^2} \quad (18)$$

По этому уравнению предлогарифмический коэффициент зависимости $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} - \lg \frac{n\text{MoO}_3}{(1 - 2n\text{MoO}_3)^2}$ должен составлять при 1173 К 0.116 В. Из измерений равновесных потенциалов кислородного электрода обнаружено, что в исследуемой области концентраций MoO_3 предлогарифмический коэффициент зависимости (18) составляет 0.117—0.120 В (см. рис. 1). Это свидетельствует о том, что в данной области концентраций протекает реакция (14). Совпадение экспериментальной зависимости с расчетной подтверждает правильность выбранного ионного состава расплавов.

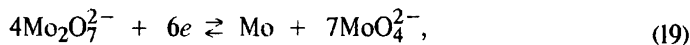
Стационарный потенциал серебряного электрода не зависит от концентрации MoO_3 (см. рис. 1). Это, по-видимому, объясняется тем, что в этих расплавах его потенциал отрицательнее потенциала восстановления кислорода и металлическое серебро еще до поляризации восстанавливает кислород, растворенный в расплаве. Восстановленный кислород не оказывает влияния на потенциал электрода и форму кинетических кривых. Учитывая отсутствие сплавообразования Ag—Mo [13], легко объяснить предпочтение серебряных электродов перед платиновыми при исследованиях в неравновесных условиях.

Значение константы K определяли совместным решением уравнения (18), взятого для двух значений потенциала кислородного электрода для стехиометрического Na_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - 1\%$ (мол.) MoO_3 . Решение этой системы уравнений показывает, что $K = 10^{5.73}$, $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* = -1.265$ В, $n_{\text{O}^{2-}} = 10^{-2.86}$.

Рис. 2. Зависимость потенциалов молибденового электрода в расплавах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ (1,3) и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ (2,4) в обычных (1,2) и логарифмических (3,4) координатах.

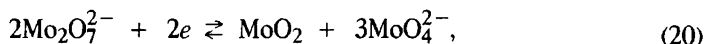


Для изучения электрохимического поведения молибденового электрода измерена ЭДС цепей (3) и (4) (рис. 2). Выражения для установившегося потенциала молибденового электрода, учитывая протекание реакции (14), могут быть записаны следующим образом:



$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{6F} \lg [\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}]^4$$

в случае равновесия расплавов с металлическим молибденом,



$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{2F} \lg [\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}]^2$$

в случае равновесия расплавов с диоксидом молибдена.

Число электронов, приходящееся на одну электроактивную частицу, вычисленное по предлогарифмическому коэффициенту зависимости $dE/d \lg C_{\text{MoO}_3}$, составляет 1.5 для интервала концентраций MoO_3 0—4 % (мол.) в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ и 1.0 для интервала концентраций MoO_3 4—25 % (мол.) в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ и 0—25 % (мол.) в расплаве Na_2MoO_4 . Таким значениям отвечают соответственно равновесия (19) и (20).

Исследование молибдатно-вольфраматных расплавов в неравновесных условиях. На стационарных и нестационарных вольтамперных зависимостях расплавов Na_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4$, содержащих MoO_3 , наблюдалась волна восстановления при потенциалах $-(0.6\text{—}0.7)$ В (рис. 3). При концентрациях MoO_3 порядка $(2.0\text{—}4.0) \cdot 10^{-4}$ моль/см³ основной волне на индикаторном платиновом электроде предшествует волна сплавообразования. При больших концентрациях MoO_3 она не наблюдается вследствие того, что потенциал основного процесса становится более положительным. Замена материала индикаторного электрода на серебро также устраняет сплавообразование. Поэтому в дальнейшем все измерения были проведены на нем. Увеличение скорости поляризации до 10.0 В/с не позволяет обнаружить стадийность процесса.

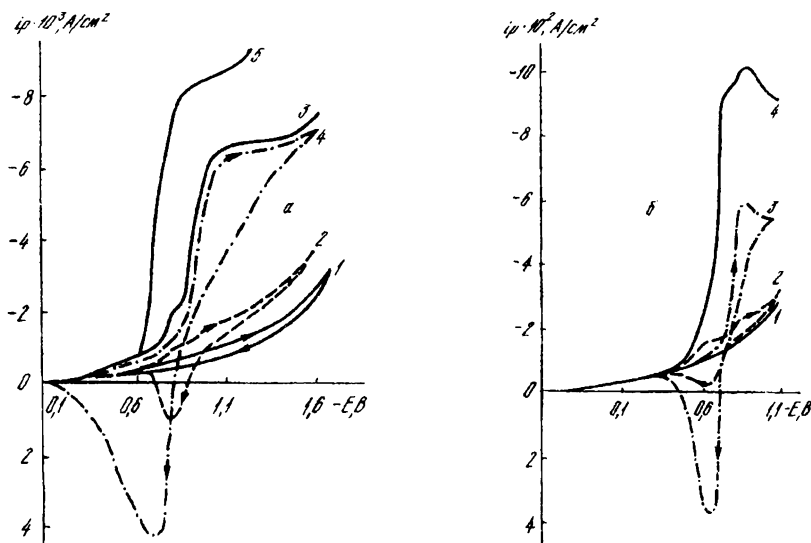


Рис. 3, а — стационарные вольтамперные зависимости расплава $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ при $C_{\text{MoO}_3} \cdot 10^4$, моль/см³: 1 — фон Na_2MoO_4 ; 2 — 2.0; 3,4 — 3.0; 5 — 4.0. $T = 1273$ К; катод — платина (1—3) и серебро (4,5); скорость поляризации — 20 мВ/с; б — хроновольтамперограммы расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4$ при $C_{\text{MoO}_3} \cdot 10^4$, моль/см³: 1 — фон Na_2WO_4 ; 2 — 3.0; 3 — 6.0; 4 — 13.0. $T = 1273$ К; катод — платина (1,2) и серебро (3,4); скорость поляризации — 1 В/с.

Зависимость тока пика от концентрации MoO_3 в обоих исследуемых расплавах при различных скоростях поляризации свидетельствует о прямо пропорциональном росте тока с изменением концентрации оксида (рис. 4). Значения соотношения $i_p/V^{1/2}$ остаются практически постоянными в широком интервале скоростей поляризации от 0.04 до 2.0 В/с (рис. 5). Значение константы массопереноса i_p/nFC $(2.2\text{—}6.0) \cdot 10^{-4}$ см/с для стационарных волн, характеризующее способ доставки вещества-реагента к электроду, соизмеримо со значениями для диффузионной доставки. Все это указывает на лимитирование электродного процесса диффузией электроактивных частиц к поверхности электрода.

Для выяснения характера стадий переноса заряда (19) и (20) и определения количества электронов, переносимых в электродном процессе, стационарные вольтамперные зависимости проанализированы в полулогарифмической системе координат по уравнениям Кольтгоффа—Лингейна $E - \lg(i_d - i)$ (рис. 6) и Есина $E - \lg i / \exp(\frac{zFn}{2T} - 1)$ (рис. 7). Наклон $E - \lg(i_d - i)$ — зависимости в расплавах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4 \rightarrow 4\%$ (мол.) MoO_3 составляет 107—120 мВ, а значение $n = 2.0\text{—}2.1$. Теоретическое значение наклона для двухэлектронной обратимой реакции (20) — 112 мВ. Наклон $E - \lg(i_d - i)$ в расплавах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4 < 4\%$ (мол.) MoO_3 составляет 35—41 мВ, а значение $n = 5.4\text{—}6.1$. Теоретическое значение наклона для шестиэлектронной обратимой реакции (19) — 112 мВ. Анализ уравнения полной поляризационной кривой в координатах Есина для расплавов $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4 < 4\%$ (мол.) MoO_3 также даст $n = 6$. Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных значений свидетельствует об обратимом характере стадий переноса заряда (19) и (20).

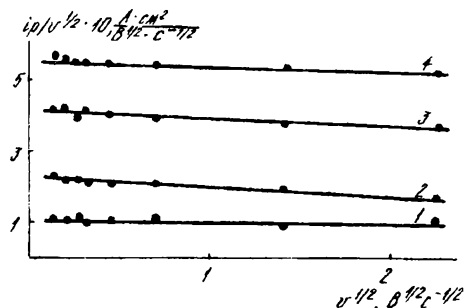
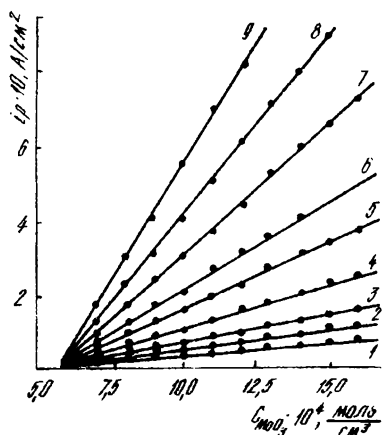


Рис. 4. Зависимость тока пика от концентрации MoO_3 в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4$ при различных скоростях поляризации, В/с: 1 — 0.02; 2 — 0.04; 3 — 0.08; 4 — 0.1; 5 — 0.2; 6 — 0.5; 7 — 1.0; 8 — 2.0; 9 — 5.0. $T = 1173$ К.

Рис. 5. Зависимость $i_p/V^{1/2} - V^{1/2}$ для процесса электровосстановления молибденсодержащих ионов в расплаве $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ при $C_{\text{MoO}_3} \cdot 10^4$, моль/см³: 1 — 6.0; 2 — 7.0; 3 — 9.0; 4 — 11.0. $T = 1173$ К.

Количество электронов, участвующих в электродном процессе, определено нами также из полуширины нестационарных вольтамперных зависимостей

$$\frac{E_p}{2} - E_p = 2.2RT/nF.$$

Для разных концентраций MoO_3 и скоростей поляризации 0.04—0.2 В/с значение n равно 1.8—2.2 (табл. 1). Увеличение скорости поляризации ($V \gg 0.5$ В/с) приводит к переходу от обратимого электродного процесса к квазиобратимому.

Изучение состава катодных продуктов молибдатно-вольфраматных расплавов. Потенциал выделения катодных продуктов находили по вольтамперным кривым (потенциал, соответствующий точке перегиба). Потенциостатический электролиз вели при потенциале на 50—75 мВ более отрицательном по отношению к нему. Из характеристики продуктов электролиза следует, что в широкой области составов расплавов $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ на катоде осаждается диоксид молибдена (табл. 2). Молибден выделяется лишь в расплавах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4$, содержащих 4 % (мол.) MoO_3 и менее. Сплошные покрытия молибдена

Таблица 1

Количество электронов, переносимое в электродном процессе электровосстановления MoO_3 в вольфраматно-молибдатном и молибдатном расплавах

$C_{\text{MoO}_3} \cdot 10^4$, моль/см ³	$\frac{\Delta E}{\Delta \lg(i_d - i)}$	n	n из полуширин пика при $V = 1.0$ В/с
Расплав Na_2WO_4 — Na_2MoO_4			
1.0	0.038	6.1	—
3.0	0.040	5.8	—
6.0	0.107	2.2	1.8
9.0	0.115	2.1	2.0
13.0	0.130	1.8	1.9
Расплав Na_2MoO_4			
2.0	0.103	2.2	1.9
6.0	0.105	2.2	2.0
9.0	0.120	2.3	2.1
13.0	0.135	1.8	2.2

получены при 1073—1223 К и плотностях тока до 0.5 А/см². Однако при 1073 К можно получить лишь тонкие (до 5 мкм) слои молибдена, при этом ухудшается прочность сцепления осадка с подложкой. Хорошо сцепленные равномерные абсолютно беспористые покрытия при 1173 К получены при плотностях тока 0.01—0.15 А/см². Скорость осаждения молибдена в исследуемом интервале плотности тока составляет 10—45 мкм/ч, выход молибдена в виде покрытия по току — до 92 %. Хорошо сцепленные с основой покрытия получены на графите, никеле, меди, молибдене, вольфраме, различных сталях.

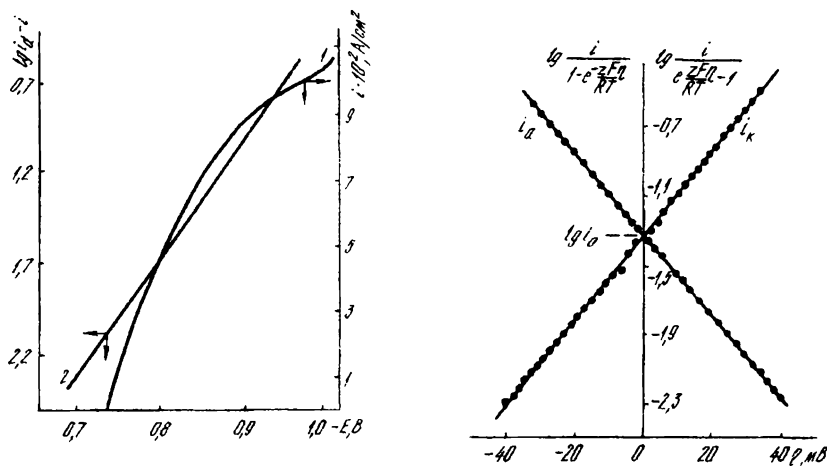


Рис. 6. Стационарные вольтамперные зависимости молибденового электрода в расплаве Na_2MoO_4 (1) и их анализ (2) в полулогарифмической системе координат. Скорость поляризации — 10 мВ/с; $T = 1173$ К; $C_{\text{MoO}_3} = 7.5$ % (мол.).

Рис. 7. Поляризационные кривые на молибденовом электроде в расплаве Na_2WO_4 — Na_2MoO_4 — 3 % (мол.) MoO_3 , построенные в координатах Есина.

Микротвердость покрытия молибдена составляет 1800—1900 кг/мм². В результате нанесения покрытий износостойкость стали 45 увеличивается в 3—5 раз, абразивная стойкость — в 4—5 раз.

Т а б л и ц а 2

Характеристика катодных продуктов электролиза систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$

MoO_3 , % (мол.)	T , К	i_k , A/cm^2	Состав продукта	Цвет, форма, сцепление
Расплав-фон — Na_2MoO_4				
5	1023–1073	0.1	MoO_2	Плохо сцепленные темно-коричневые кристаллы
	1073–1123	0.1	MoO_2	Темно-коричневые иголки
	1123–1173	0.1	MoO_2	Темно-коричневые дендриты
20	1073–1173	0.1	Бронзы состава	Черно-фиолетовые пластинки
			$\text{Na}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$	
Расплав-фон — $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$				
4	1023–1123	0.15	Mo	Несцепленный черный порошок
	1123–1173	0.02–0.2	Mo	Сцепленные покрытия
10	1023–1173	0.1	MoO_2	Темно-коричневые иголки и дендриты
25	1023–1173	0.05–0.2	Бронзы состава	Черно-фиолетовые пластинки
			$\text{Na}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$	

Таким образом, анализ приведенных экспериментальных данных позволяет заключить, что в вольфраматно-молибдатных расплавах можно реализовать многоэлектронные обратимые равновесия с участием оксидных форм молибдена (VI). Механизм и конечный продукт их электровосстановления зависят от кислотно-основных свойств расплава. Найдены области выделения молибдена, его диоксида и натрий-молибденовых бронз в зависимости от условий электролиза.

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічну поведінку молибдену в розтопах молибдат натрію-оксид молибдену (VI) і платино-кисневого електроду в цих розтопах. Показано, що механізм і кінцевий продукт електровідновлення оксидних форм молибдену (VI) залежить від кислотно-основних властивостей розтопу, змінюючи які можна керувати електродним процесом.

SUMMARY. Electrochemical behavior of molybdenum and platinum-oxygen electrode in sodium molybdate—sodium tungstate—molybdenum (VI) oxide melts is investigated. It is shown that the mechanism and final product of molybdenum (VI) oxide forms electroreduction depend on acid-base properties of the melt, setting of which allows to control for electrode process.

1. Тарасова К. П., Барабошкин А. Н., Мартемьянова В. С., Бышин В. П. // Защита металлов. -1981. -17, № 3. -С. 371—376.
2. Шаповал В. И., Барабошкин А. Н., Кушхов Х. Б., Малышев В. В. // Электрохимия. -1987. -23, № 7. -С. 942—946.
3. Малышев В. В., Новосёлова И. А., Шаповал В. И. // Журн. прикл. химии. -1996. -69, № 8. -С. 1233—1247.
4. Wold A., Kullman W., Arnot R. J., Ferreti A. // Inorg. Chem. -1964. -3, № 5. -P. 545—553.
5. Калиев К. А., Барабошкин А. Н., Злоказов В. А. // Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР. -1979. -Вып. 28. -С. 39—46.
6. Kohsaka S., Sato S., Yokokawa T. // J. Chem. Thermodynamics. -1978. -10, № 1. -P. 117—127.
7. Шаповал В. И., Дельмарский Ю. К. // Теорет. и эксперим. химия. -1973. -9, № 8. -С. 748—756.
8. Шаповал В. И., Дельмарский Ю. К., Резник Р. В. // Ионные расплавы. -Киев: Наук. думка. -1974. -Вып. 2.
9. Nicholson R., Shain G. // Anal. Chem. -1964. -36, № 5. -P. 706—729.
10. Delahay P. J. // Amer. Chem. Soc. -1953. -75, № 11. -P. 1190—1211.
11. Иванов И. А., Мусанов Д. А., Шведов В. П. // Журн. прикл. химии. -1973. -46, № 5. -С. 1120—1123.
12. Комаров В. Е., Афоничкин В. К., Зырянов В. Г. // Электрохимия. -1981. -27, № 11. -С. 1739—1742.

УДК 541.135:546.56

Е. И. Болдырев, Н. Д. Иванова, Н. Е. Власенко

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ С НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ МЕТАЛЛА

Показана возможность извлечения меди из растворов с концентрацией ионов металла, не превышающей 0.0233 моль/л. Установлена зависимость коэффициента извлечения меди от скорости движения биполярного электрода и плотности тока.

При электровосстановлении ионов металлов существенная роль принадлежит массопереносу [1], который часто определяет скорость всего процесса. На величину предельного тока влияет состав электролита, температура, скорость циркуляции электролита и движения электрода.

В последнем случае, особенно при нанесении покрытий на прокат, ленту, проволоку, существует несколько способов увеличения скорости процесса, главными из которых являются: повышение предельного тока в результате увеличения скорости движения электрода; увеличение скорости движения электрода и встречного потока электролита; применение биполярного электрода.

Последний способ, поскольку к движущемуся электроду ток непосредственно не подводится, характеризуется рядом преимуществ: возможно применение высоких плотностей тока, что позволяет существенно (в несколько раз) интенсифицировать процесс электроосаждения металла [2]; отсутствует зарастание электрических контактов осаждающимся металлом; не происходит разогрева покрываемого металла в месте токоподвода [3], что позволяет избежать его структурных изменений.

Принцип работы биполярного электрода известен давно, но его применение не является традиционным. Он заключается в том, что, благодаря перегородке в электролитической ванне, резко возрастает сопротивление на границе раздела и ток течет по движущемуся электроду, а не по электролиту. Биполярный электролизер состоит из ванны, разделенной перегородкой на 2 камеры (рис. 1). Лента протягивается через электролизер с помощью роликов из диэлектрика (винипласта либо фторопласта).

Цель работы — исследование процесса извлечения металлов, в частности меди, с помощью биполярного электрода из растворов, моделирующих промывные воды, где концентрация металла обычно не превышает 0.0233 моль/л.

Концентрация ионов меди в модельных растворах составляла 0.0039; 0.0078; 0.0155; 0.0233 моль/л, температура электролита — 18—20 °С, плотности тока — 0.075; 0.1; 0.125 А/дм², время электролиза 30 мин. Скорость движения биполярного электрода составляла 0.5; 1.0; 1.5 см/с.

Двухкамерная ячейка была выполнена из плексиглаза, лентопротяжные ролики изготовлены из диэлектрика — фторопласта. Объем каждой камеры равнялся 200 см³ (см. рис. 1). Ток подводился одним источником питания к стационарным рабочим электродам, расположенным вдоль ленты по всей