

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

XVI Российская конференция
(с международным участием)

16–20 сентября 2013 г.

Материалы докладов

Том I



Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2013

систем с фторидом лития. Такое отличие, по-видимому, связано с тем, что доля ионности в йодиде серебра существенно ниже, чем в галогенидах щелочных металлов. При температуре около 1160 К величины электропроводностей верхней и нижней фаз практически выравниваются, что говорит о достижении критической температуры, значение которой хорошо согласуется с величиной, определенной по фазовой диаграмме [3].

Замена катиона натрия на катион лития приводит к существенному изменению в соотношении радиусов ионов в сосуществующих фазах, что в свою очередь ведет к увеличению температурного интервала существования купола несовместимости от 868 К до 1263 К (по данным, опубликованным Синистри) [3]. По своему поведению система становится ближе к расслаивающимся системам на основе фторида лития. С ростом температуры электропроводность верхней и нижней фазы растет. В довольно широком интервале температур они идут практически параллельно, но вблизи критической температуры, поведение системы несколько отличается от предыдущей, вместо снижения электропроводности верхней фазы, мы наблюдаем увеличение электропроводности нижней. В этом, по-видимому, сказывается особенность взаимодействия катионов серебра с ионами лития и хлора в верхней и нижней фазе. Критическая температура в этом случае равна 1250 К и близка к значению критической температуры, определенной в [3].

Список литературы

1. Janz G. J., Tompkins R. P. T., Allen C. B. et al. Molten salts // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. V. 4, № 4. P. 871–1178; 1977. V. 6, № 2. P. 409–596; 1979. V. 8, № 1. P. 125–302.
2. Margheritis C., Flor G., Sinistri C. Miscibility gaps in fused salts. VII Systems of LiF with alkali halides // Z. Naturforsch. 1973. Bd. 28a, № 8. P. 1329–1334.
3. Flor G., Margheritis C., Viganò G. C., Sinistri C. Miscibility gaps in fused salts. Note XI. Systems formed with silver-halides and lithium or sodium-halides // Z. Naturforsch. 1982. V. 37a, № 9. P. 1068–1072.
4. Локетт В. Н., Рукавишникова И. В., Степанов В. П. Плотность фторидно-иодидных расплавов с ограниченной взаимной растворимостью компонентов // Журнал физической химии. 2008. Т. 82, № 2. С. 241–244.
5. Степанов В. П., Рукавишникова И. В., Локетт В. Н. Межфазное напряжение на границе расслаивающихся расплавов фторида лития с галогенидами цезия // Журнал физической химии. 2009. Т. 83, № 8. С. 1285–1288.
6. Бабушкина Л. М., Докашенко С. И., Степанов В. П., Щербак К. Н. Электропроводность расплавов фторида лития с бромидом калия в области расслаивания // Расплавы. 2008. № 3. С. 35–39.
7. Ткачев Н. К., Кобелев М. А. Модель расслаивания 2 электролитов с различными зарядами ионов // Журнал физической химии. 1999. № 8. С. 1393–1397.

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

© А. Б. Байшов, С. С. Битурсын, А. К. Байшова, 2013

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
Алматы, Казахстан, bayeshov@mail.ru

На сегодняшний день актуальной задачей является разработка новых способов получения промышленно важных соединений цинка с использованием относительно дешевого промышленного переменного тока.

В предлагаемой работе исследовано электрохимическое поведение цинка в наре с титановым электродом при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц в растворе сульфата натрия. Изучено влияние различных параметров на процесс электролиза, в частности, плотности на титановом и цинковом электродах, концентрации электролита и продолжительности электролиза.

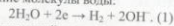
Все реактивы, использованные для проведения экспериментов, по степени чистоты соответствуют маркам «чистый» и «химически чистый». Неиспользованные в работе растворы были приготовлены на дистиллированной воде.

Проведение электролиза с двумя цинковыми электродами показало, что растворение цинка не наблюдается в том случае, а когда в качестве второго электрода использовали титановый проволочный электрод, цинковый электрод растворялся в высоких выходах по току.

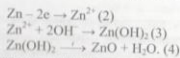
Выход по току растворения цинка рассчитывали на анодный полупериод переменного тока.

Одним из основных факторов, оказывающих существенное влияние на скорость электрохимических реакций, протекающих на электроде, является плотность тока. При исследовании влияния плотности переменного тока на титановом электроде ВТ растворения цинка в интервале 10–90 kA/m^2 в 0,5 м растворе сульфата натрия зависимость имеет вид кривой, проходящей через максимум. Результаты опытов показали, что при увеличении плотности тока на титановом электроде до 70 kA/m^2 величина выхода по току растворения цинка растет, достигая 55 %, далее снижается. Скорость растворения цинка при плотности тока 10 kA/m^2 – 80,25 $\text{г/м}^2\cdot\text{час}$, а при 90 kA/m^2 достигает 237,75 $\text{г/м}^2\cdot\text{ч}$, то есть с увеличением плотности тока на титановом электроде скорость растворения цинка растет. В катодном полупериоде ионы цинка обратно восстанавливаются с невысокой скоростью, так как цинк является металлом имеющим отрицательный потенциал ($E_{\text{ред}}^{\text{цн}} = -0,76$ В). Кроме того, реакция поддается высокой степенью разряда ионов водорода на электроде. Как было уже отмечено, начиная с плотности тока выше 70 kA/m^2 , ВТ уменьшается. Растворение цинка при поляризации переменным током объясняется следующим образом. Когда титановый электрод находится в анодном полупериоде на его поверхности сразу

же образуется оксидная пленка (Ti₂O₃), обладающая каталитическими свойствами и протекание тока в электрохимической цепи прекращается. Когда титановый электрод находится в катодном полупериоде, в нейтральной среде на нем будет протекать восстановление молекулы воды:



В этот момент цинковый электрод находится в анодном полупериоде и окисляется с образованием ионов металла (далее – оксида металла).



Дегидратация гидроксида цинка в оксид по реакции (4) происходит при температурах раствора выше 60–70 °С.

Исследовано влияние плотности тока на выход по току растворения и скорость растворения. ВТ растворения и скорость растворения цинка в интервале плотности тока 200–800 А/м² падает. При плотности тока 200 А/м² ВТ растворения составляет 74 %, а скорость – 255,625 г/м²·ч. А при плотности тока 600 А/м² соответственно 5,3 % и 35,375 г/м²·ч. При плотности тока 800 А/м² цинковый электрод практически прекращает растворяться. По-видимому образование на поверхности электрода гидроксида цинка полностью экранирует поверхность и приводит к пассивации.

Как показывают результаты, с увеличением концентрации сульфата натрия выход по току растворения цинка и скорость растворения заметно увеличиваются. При концентрации Na₂SO₄ равной 0,25н., выход по току растворения цинка составляет 62 %, а скорость растворения – 231,5 г/м²·ч, а при концентрации Na₂SO₄ – 2н., соответственно 90 % – 332,75 г/м²·ч.

Повышение выхода по току растворения цинка, по-видимому, обусловлено увеличением концентрации сульфат-ионов, являющихся донором кислорода.

С увеличением продолжительности электролиза от 0,25 ч до 2,0 ч ВТ незначительно падает, и при 0,25 ч. величина выхода по току составляет 94,89 %, а при 1,5ч. – 90 %.

При изучении влияния температуры на выход по току использовали электролизер, снабженный обратным холодильником и позволяющий использовать термостат для поддержания задаваемой температуры. С увеличением температуры раствора от 20 °С до 80 °С выход по току и скорость растворения падает, при 20 °С ВТ – 90 %, при 80 °С – 70 %, а скорость растворения соответственно 332,75 г/м²·ч и 258,875 г/м²·ч. Уменьшение выхода по току растворения цинка с увеличением температуры раствора, по-видимому, связано снижением перенапряжения выделения водорода.

Таким образом, впервые исследовано электрохимическое растворение цинка при поляризации переменным током в растворе сульфата натрия. Показано, что под действием переменного тока цинк растворяется с образованием гидроксида и оксида цинка. Максимальный выход по току растворения цинка с образованием гидроксида цинка составляет 94 %.

Список литературы

1. Башов А. Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. 2011. № 2. С. 3–23.
2. Шульгин Л. П. Перенапряжение электродных реакций в растворах при прохождении симметричного переменного тока // Журнал физической химии. 1979. Т. 53, № 8. С. 2048–2052.
3. Башов А. Электрохимические процессы при поляризации промышленным переменным током: материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Современное состояние и перспективы развития науки, образования в Центральном Казахстане». Караганда, 2008. С. 209–214.
4. Башов А. Применение новых электрохимических методов в решении проблем металлургии, химии и экологии: труды Междунар. школы-семинара «Проблемы электрохимии XXI век». Алматы, 2007. С. 37–47.

Таблица 2
Коэффициенты активности, избыточные термодинамические характеристики урана и лантанидов в расплаве Ga-In

Стандартное состояние R	$\lg \gamma_R = a + b/T$		$-\Delta H_{ex}$, кДж/моль	$-\Delta S_{ex}^{\ddagger}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta G_R^{\ddagger}$ (873 К), кДж/моль
	a	-b			
γ-U	4,11	6790	130,0	78,7	61,3
I-U	4,83	7550	144,5	92,5	63,8
β-La	3,786	12216	233,9	72,5	170,6
I-La	4,199	12703	243,2	80,4	173,0
α-Pr	2,351	9906	191,4	45,0	152,1
I-Pr	2,805	10523	201,5	53,7	154,6

В табл. 3 приведены коэффициенты обобщающих уравнений, которые описывают растворимость урана и лантанидов в сплаве Ga-In эвтектического состава, полученных методами ЭДС, отставания, центрифугирования и фильтрации жидкометаллических расплавов. Интересно отметить, что при 491 К растворимость лантана испытывает излом, природа которого на данный момент не ясна.

Таблица 3
Растворимость урана и лантанидов в расплаве Ga-In

R	$\lg X_R = a + b/T + c/T^2 + d/T^3$				X_R , м.а. %		ΔT , К
	a	-b	C · 10 ¹⁰	-d · 10 ¹⁰	300 К	873 К	
U	2,23	6750	1,90	1,83	1,2 · 10 ⁻⁴	0,05	298–1076
La	-4,970	409	–	–	4,6 · 10 ⁻³	–	–
La	3,165	4406	–	–	–	1,31	11,4
Nd	1,433	3674	0,4645	–	2,2 · 10 ⁻⁴	0,68	2,58
Pr	3,515	4770	–	–	4,1 · 10 ⁻¹¹	1,12	11,7

Близость полученных термодинамических функций урана и лантанидов в жидкометаллических расплавах Ga-In к их характеристикам в жидком галлии свидетельствует о преимущественном взаимодействии атомов потенциально определяющего компонента (R) с атомами галлия в сплаве Ga-In. Об этом же свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа кристаллов интерметаллидов, выделенных из сплавов. Основной в них является фаза состава RGa₂ (R = La, Pr, Nd) для сплавов лантанидов, или UGa₂ для сплавов урана.

Таким образом, можно констатировать, что индий в сплавах практически не участвует во взаимодействии с ураном и лантанидами. Вероятно, он играет роль добавки, лишь понижающей температуру плавления жидкометаллического растворителя.

Список литературы

1. Официальный сайт Госкорпорации «Росатом»
URL: www.rosatom.ru/aboutcorporation/nauka/

СОДЕРЖАНИЕ

Абрамов А.В., Баженов А.В., Половов И.Б., Ребрин О.И., Волкович В.А., Мальцев Д.С.
Коррозия сплавов и сталей в ураносодержащих хлоридных расплавах 3

Адамкова М.Н., Кушхов Х.Б., Хакунова Е.М., Гучева Д.З.
Электрохимическое получение металлургического вольфрама из хвостов гидрометаллургического производства 6

Ашев А.Р., Ахмедов И.Р., Какажасанов М.Г., Гафуров М.М., Атаев М.Б., Рабаданов К.Ш.
Комбинационное рассеяние света и диффузионная модель постакивационной релаксации ионных солевых систем 7

Архипов П.А., Холкина А.С., Халимуллина Ю.Р., Першин П.С., Зайков Ю.П.
Апробирование технологии электрофторирования свинца 10

Асанов А.М., Кушхов Х.Б., Шогенова Д.Л.
Электрохимический синтез высокодисперсных порошков иттрия с кобальтом 13

Бабушкина Л.М., Докшанко С.И., Степанов В.П., Пешкин Д.С., Пестенев К.А.
Электропроводность расплавленных солевых расплавов, содержащих галогениды щелочных металлов и серебра 16

Башов А.Б., Битурсын С.С., Башонова А.К.
Электрохимическое поведение цинкового электрода в растворе сульфата натрия при поляризации промышленным переменным током 19

Башов А.Б., Сарбаева М.Т., Башонова А.К., Сарбаева Г.Т.
Растворение алюминиевых электродов в хлоридном растворе при поляризации трехфазным током 22

Башонова А.Б.
Электрохимия в комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан 25

Бове А.Л., Шишкин В.Ю., Афоничкин В.К., Хрустова Л.Г.
Электрохимическое поведение ионов иттрия в расплавленной эвтектической смеси 0,6LiF-0,4NaF 28

Бузько В.Ю., Чуйко Г.Ю., Полушин А.А., Кушхов Х.Б.
Изучение сольватации и микродинамики иона U(IV) в расплавах фторидов щелочных металлов методом молекулярной динамики 31

Ваварин С.В., Семерикова О.Л., Сурат С.А., Миков А.В., Панкратов А.А., Плавкин С.В., Кочедыков В.А., Корзун И.В., Акашев Л.А., Зайков Ю.П.
Электрохимический синтез пленок оксидных вольфрамовых бронз 33