

# ВЕСЦІ

## НАЦЫЯНАЛЬНАЯ АКАДЭМІЯ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК 2012 № 2

# ИЗВЕСТИЯ

## НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК 2012 № 2

ЗАСНАВАЛЬНІК – НАЦЫЯНАЛЬНАЯ АКАДЭМІЯ НАВУК БЕЛАРУСІ

Часопіс выдаецца са студзеня 1965 г.

Выходзіць чатыры разы ў год

ЗМЕСТ

### НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Иванов Д. К., Иванова Ю. А., Стрельцов Е. А.** Электрохимический синтез наноразмерных частиц PbTe в пористых электродах на основе анодных пленок  $Al_2O_3$  ..... 5
- Красуцкая Н. С., Клындюк А. И., Евсеева Л. Е., Танаева С. А.** Синтез, физико-химические и термоэлектрические свойства твердых растворов на основе  $Na_{0,55}CoO_2$  ..... 9
- Кандидатова И. Н., Башкиров Л. А., Петров Г. С.** Синтез и исследования твердых растворов индатов самария-лантана  $Sm_{1-x}La_xInO_3$  ..... 15
- Крышилович Е. В., Орехова С. Е., Курило И. И., Жарский И. М.** Анодное окисление соединений ванадия (IV) в сернокислых растворах ..... 19

### КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ

- Воробьев П. Д., Чердниченко Д. В., Крутько Н. П., Воробьев А. Д., Шестаков И. В.** Влияние молекулярной массы полиакрилатов на скорость образования и диспергирование осадка карбонатов кальция и магния .. 25

### АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

- Зяц М. А., Лешев С. М., Заяц М. Ф., Давыдова Р. Н.** Экстракционная методика пробоподготовки масла рапса для газохроматографического определения тебуконазола ..... 30
- Андрончик К. А., Назаров В. А., Егоров В. В.** Бензилпенициллин-селективный электрод и его применение в анализе ..... 37

УДК 541.13: 621.357

*Е. В. КРЫШИЛОВИЧ, С. Е. ОРЕХОВА, И. И. КУРИЛО, И. М. ЖАРСКИЙ*

### **АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ (IV) В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ**

*Белорусский государственный технологический университет*

*(Поступила в редакцию 18.10.2011)*

На территории Республики Беларусь отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства являются значительным источником ванадиевого сырья. Для выделения соединений ванадия из ОВК главным образом используются гидрометаллургические методы [1], включающие окислительно-восстановительные процессы, так как в составе ОВК соединения ванадия присутствуют как в степени окисления +4, так и +5. Ранее установлено [2], что использование электролиза при переработке ОВК позволяет выделять из них химические соединения, пригодные для дальнейшего использования в качестве импортозамещающих продуктов. Совмещение процессов восстановления и окисления соединений ванадия в рамках одного (гидроэлектрометаллургического) метода позволяет интенсифицировать процесс переработки.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что в сернокислых электролитах для ванадия (IV, V) характерно многообразие ионных форм, состав которых зависит от количества в растворе соединений ванадия,  $H_2SO_4$ , и pH раствора. Кроме того, в растворах, содержащих соединения ванадия в разных степенях окисления, существуют сложные равновесия между различными формами полианионов, причем до настоящего времени дискутируется вопрос о степени их поликонденсации [3].

Данные, полученные при изучении окислительно-восстановительных процессов, протекающих в растворах электролитов, содержащих соединения ванадия в различных степенях окисления, дают возможность рассмотреть альтернативные варианты равновесий и более полно представить картину состояния ионов ванадия (IV, V) в неравновесных условиях, а также могут служить теоретической основой для разработки комплексных электрохимических способов переработки ОВК.

Цель работы – изучение кинетических особенностей процессов анодного окисления соединений ванадия (IV) в сернокислых растворах.

Исследования проводили с использованием электрохимических методов (вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, стационарные потенциостатические измерения). Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом, используя потенциостат марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДА-1. Материал рабочих электродов – платина и графит. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0,1^\circ C$  с использованием термостата марки U2C. Потенциостатические поляризационные кривые снимали с шагом 50 мВ в анодную и катодную стороны. Потенциодинамические кривые снимали при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. В качестве фонового электролита использовали раствор 0,5 М серной кислоты, в который вводили  $VO_2$  в количествах от 0,0047 до 0,0754 моль/л. Порядок реакции по ванадию (IV) определяли из анализа зависимости

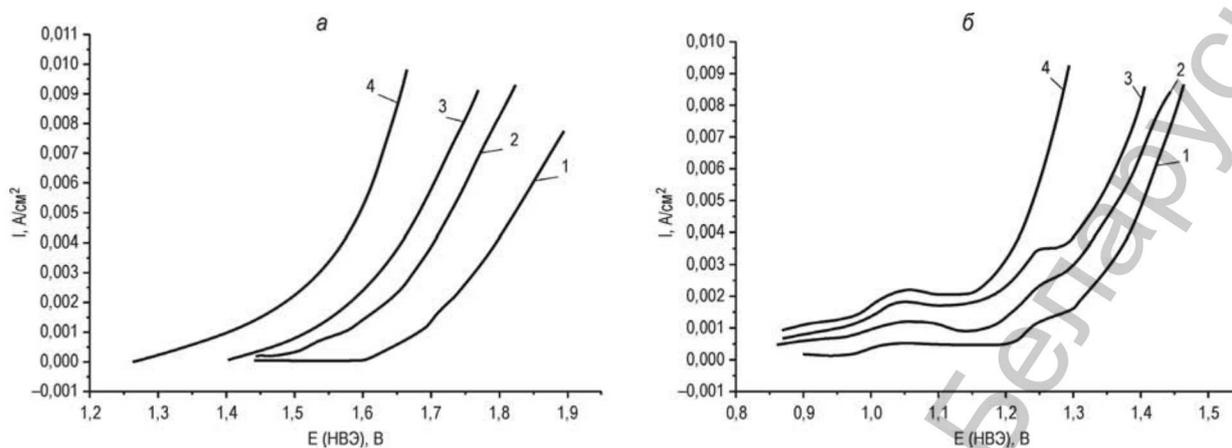
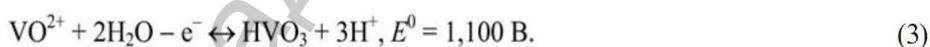
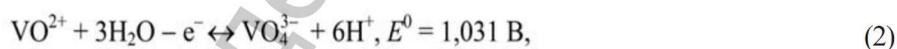
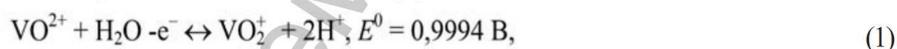


Рис. 1. Анодные и катодные потенциодинамические кривые графитового (а) и платинового (б) электродов в 0,05 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавкой VO<sub>2</sub>, моль/л: 1 – 0,0047; 2 – 0,0095; 3 – 0,0377; 4 – 0,0754. Температура 20 °С. Скорость развертки 0,10 В/с

$\lg i$  от  $\lg C(\text{VO}_2)$  при постоянном анодном потенциале. Эффективные энергии активации анодного процесса определяли термокинетическим методом из анализа зависимости  $\lg i - (1/T)$  при постоянном анодном потенциале.

Известно [4], что при растворении VO<sub>2</sub> в растворах серной кислоты образуются ионы ванадила VO<sub>2</sub><sup>+</sup> или диванадила V<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>4+</sup>. В результате хроновольтамперометрических исследований процессов анодного окисления соединений ванадия (IV) в сернокислом электролите установлено (рис.1), что на анодной ветви потенциодинамических кривых для платины в области потенциалов 0,98–1,12 В и 1,15–1,31 В наблюдаются пики и площадки предельного тока, которые, вероятно, следует отнести к протеканию процессов, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы которых находятся в указанных интервалах [5]:



Некоторое снижение плотности тока, наблюдаемое в области потенциалов положительнее 1,12 В, можно объяснить пассивацией поверхности электрода малорастворимыми соединениями ванадия (V) и адсорбированным кислородом, образующимися при анодной поляризации платины.

При потенциалах положительнее 1,31 В наблюдается процесс активного выделения кислорода. Увеличение содержания соединений ванадия (IV) в растворе до 0,0754 моль/л приводит к повышению скорости анодных процессов, протекающих на платине (рис.1).

Для графитового электрода на анодных потенциодинамических кривых площадок предельного тока не обнаружено. Однако, при увеличении содержания в растворе соединений ванадия (IV) от 0,0047 до 0,0754 моль/л в области потенциалов положительнее 1,3 В наблюдается смещение поляризационных кривых анодного процесса в сторону электроотрицательных значений потенциала на 0,15–0,20 В. Зависимость скорости анодного окисления при этих потенциалах от концентрации ванадия (IV) в растворе следует отнести за счет параллельно протекающих процессов выделения кислорода и окисления соединений ванадия в соответствии с уравнениями (1)–(3).

Как видно из представленных данных (рис. 1), процесс анодного окисления соединений ванадия (IV) на платиновом электроде протекает с большей поляризацией, чем на графитовом электроде. Торможение анодного процесса на графитовом электроде можно объяснить существенно большей пористостью и соответственно большей площадью истинной поверхности углеродных материалов. Кроме того, в исследуемых средах может наблюдаться пассивация поверхности графита за счет адсорбции образующихся кислорода и соединений ванадия (IV, V), прочно связанных с поверхностью.

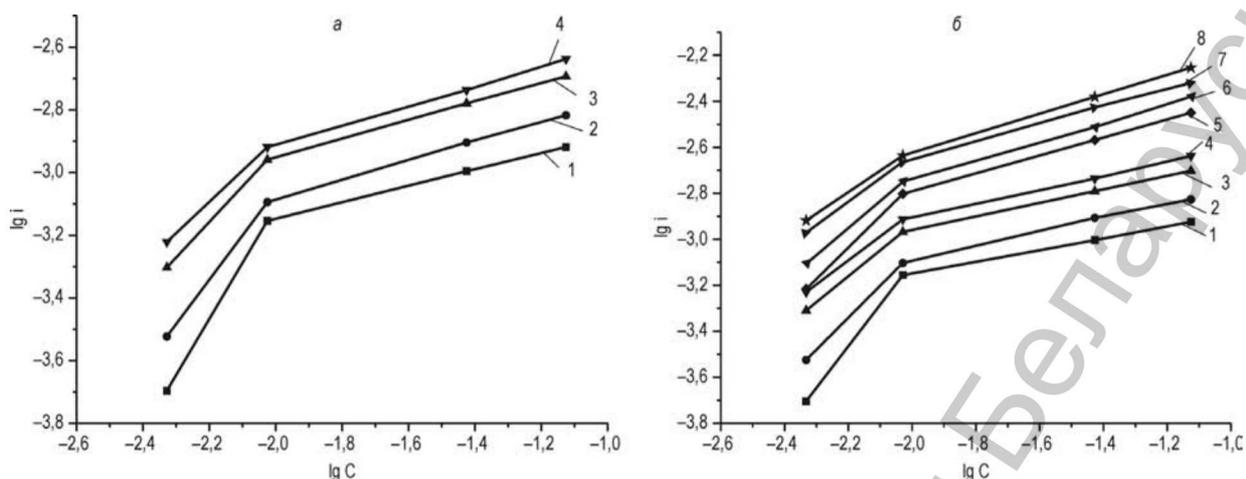


Рис. 2. Зависимость  $\lg i$  от  $\lg C(\text{VO}_2)$ , полученная на графитовом (а) и платиновом (б) электродах. Значения анодных потенциалов графитового электрода, В: 1 – 1,50; 2 – 1,55; 3 – 1,60; 4 – 1,65. Значения анодных потенциалов платинового электрода, В: 1 – 0,95; 2 – 0,98; 3 – 1,02; 4 – 1,05; 5 – 1,22; 6 – 1,23; 7 – 1,24; 8 – 1,25

Зависимость  $\lg i$  от  $\lg C(\text{VO}_2)$  в области потенциалов, соответствующих процессам анодного окисления соединений ванадия (IV), представлена на рис.2. Как видно из полученных данных, независимо от типа электродного материала в области концентраций  $\text{VO}_2$  в растворе около  $10^{-2}$  моль/л наблюдается резкое изменение угла наклона кривых  $\lg i - \lg C(\text{VO}_2)$ , что свидетельствует об изменении порядка анодной реакции. При этом повышение концентрации соединений ванадия (IV) в растворе приводит к уменьшению порядков реакций. Наблюдаемые изменения порядков реакций можно объяснить тем, что при содержании  $\text{VO}_2$  в растворе выше концентрации  $10^{-2}$  моль/л происходят химические превращения в объеме электролита, приводящие к изменению состава ионизированных форм ванадийсодержащих соединений. Кроме того, при увеличении содержания соединений ванадия (IV) в растворе возможна частичная пассивация поверхности электрода образующимися малорастворимыми ванадийсодержащими соединениями. Вероятно, что оба этих фактора в основном определяют скорость процесса анодного окисления.

При потенциалах более 1 В порядки реакции по ванадию (IV) для анодных процессов, протекающих на платиновом электроде в растворах, содержащих менее  $10^{-2}$  моль/л  $\text{VO}_2$ , приближаются к единице (табл. 1). Это позволяет предположить, что в процессе электрохимического окисления образуются  $\text{VO}_2^+$ , мета- или ортованадиевые кислоты. При более низких потенциалах (0,95–0,98 В) порядки реакций увеличиваются до 1,4–1,7. Полученные данные, вероятно, можно объяснить тем, что в этой области потенциалов в процессе анодного окисления наряду с простыми ванадийсодержащими ионами могут образовываться поливанадат-анионы ( $\text{V}_6\text{O}_{17}^{4-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$ ,  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4+}$ ), являющиеся наиболее устойчивыми ионизированными формами ванадия (V) в кислых растворах с низким содержанием соединений ванадия [4].

Таблица 1. Кинетические порядки процесса анодного окисления  $\text{VO}_2$

Материал электрода	Значение анодного потенциала, В	Порядок реакции анодного окисления	
		$C(\text{VO}_2) < 10^{-2}$ моль/л	$C(\text{VO}_2) > 10^{-2}$ моль/л
Платина	0,95	1,76	0,225
	0,98	1,40	0,280
	1,02	1,17	0,340
	1,05	0,93	0,280
	1,22	1,34	0,380
	1,23	1,10	0,390
	1,24	0,98	0,360
	1,25	0,89	0,407
Графит	1,50	1,60	1,00
	1,55	3,14	0,655
	1,60	4,30	0,52
	1,65	2,80	0,50

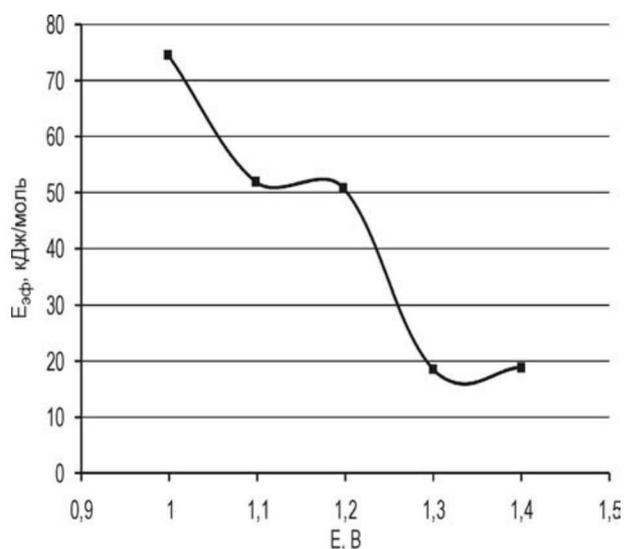


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса от величины электродного потенциала. Материал электрода платина. Состав электролита, моль/л:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05,  $\text{VO}_2$  0,0377

Термокинетическим методом получены политермы анодных процессов, протекающих на платиновом электроде при постоянном потенциале. Анализ полученных данных показал, что повышение температуры ведет к увеличению скорости электродного процесса, но оно различно для разных областей потенциалов. При потенциалах 1,00–1,25 В высокие значения  $E_{\text{эф}}$  ( $> 40$  кДж/моль), а также их существенная зависимость от величины электродного потенциала (рис. 3) указывают на то, что процесс лимитируется электрохимической стадией [6]. Наличие небольшого перегиба на кривой в области потенциалов 1,10–1,20 В может быть обусловлено, с одной стороны, уменьшением скорости процесса, протекающего в соответствии с реакцией (1), и началом окисления  $\text{VO}_2^+$  до  $\text{VO}_4^{3-}$  по реакции (2), а также процессом выделения кислорода. С другой стороны, в этой области электродный процесс может включать в себя адсорбционно-десорбционные стадии с участием в анодном процессе присутствующих в растворе ионов и молекул. При дальнейшем увеличении анодной поляризации платинового электрода окисление протекает в области смешанной кинетики ( $E_{\text{эф}} = 25\text{--}40$  кДж/моль). В этом случае эффективная энергия активации в меньшей степени зависит от изменения потенциала. Низкие значения эффективной энергии активации при потенциалах, положительнее 1,28 В (величины  $E_{\text{эф}}$  не превышают 20 кДж), и ее незначительную зависимость от величины анодного потенциала можно считать доказательством того, что в этой области процесс лимитируется диффузией.

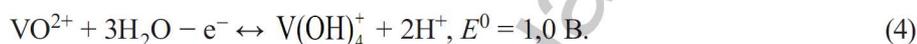
Для определения кинетических особенностей анодного процесса в области равновесного потенциала был проведен анализ квазистационарных поляризационных кривых разряда и ионизации платинового и графитового электродов в растворе 0,5 М серной кислоты, содержащем 0,038 моль/л оксида ванадия (IV) (рис.4, табл.2).

Таблица 2. Электрокинетические параметры электродов

Материал электрода	Значение бесточного потенциала, В	Угловые коэффициенты	
		$b_x$	$b_a$
Платина	0,89	0,12	0,17
		0,13	0,18
		0,14	0,19
Графит	1,38	0,34	0,42
		0,35	0,44
		0,36	0,46

В диапазоне потенциалов 0,89–1,10 для платины и 1,38–1,55 для графита поляризационные кривые линеаризуются в полулогарифмических координатах. О стадийности процесса анодного окисления свидетельствует появление нескольких тафельских участков на анодных стационарных поляризационных кривых исследуемых электродов. Экстраполяция линейных анодных и катодных участков на бестоковый потенциал приводит к двум различающимся по величине токам обмена, что также является подтверждением стадийности анодного процесса [6].

Количественная интерпретация наблюдаемых кинетических параметров затруднена из-за сложности исследуемой системы. Значения коэффициентов  $b_a$  уравнения Тафеля (табл. 2) на платиновом электроде составляют 0,17–0,19 В, что указывает на электрохимическую природу лимитирующей стадии. Если заполнение поверхности платинового электрода адсорбированным кислородом мало, то наиболее вероятной медленной стадией является окисление соединений ванадия (IV). Наиболее термодинамически вероятными продуктами анодного окисления вследствие близости значений их стандартных окислительно-восстановительных потенциалов являются  $\text{HVO}_3$ ,  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ , поливанадат-анионы. Кроме того, исходя из предположения, что поверхностная концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в кислых растворах может быть значительно больше объемной концентрации вследствие диссоциации молекул воды [7], адсорбированных на поверхности электрода, в процессе анодного окисления могут образовываться  $\text{V}(\text{OH})_4^+$  [5]:



Величину углов наклона поляризационных кривых для графитового электрода в исследуемом электролите нельзя интерпретировать однозначно. Можно предположить, что процесс анодного окисления соединений ванадия (IV) осложнен рядом предшествующих и последующих химических стадий с участием присутствующих в растворе ионов и молекул воды [7].

Таким образом, проведенные исследования позволили установить следующее.

- Процесс анодного окисления соединений ванадия (IV) в растворе 0,5 М серной кислоты на платиновом электроде протекает в области потенциалов 0,98–1,12 и 1,22–1,31 В. На графитовом электроде в исследуемых электролитах процесс окисления соединений ванадия (IV) протекает в области выделения кислорода при потенциалах положительнее 1,31 В. Процесс анодного окисления соединений ванадия (IV) на платиновом электроде протекает с более низкой поляризацией, чем на графитовом электроде, что можно объяснить большей площадью истинной поверхности углеродных материалов и соответственно большей пассивацией поверхности графита продуктами электрохимической реакции.

- Независимо от типа электродного материала резкое уменьшение порядков реакций анодного окисления по  $\text{VO}_2$  наблюдается в области концентраций соединений ванадия (IV) в растворе около  $10^{-2}$  моль/л. При этом повышение концентрации соединений в растворе приводит к умень-

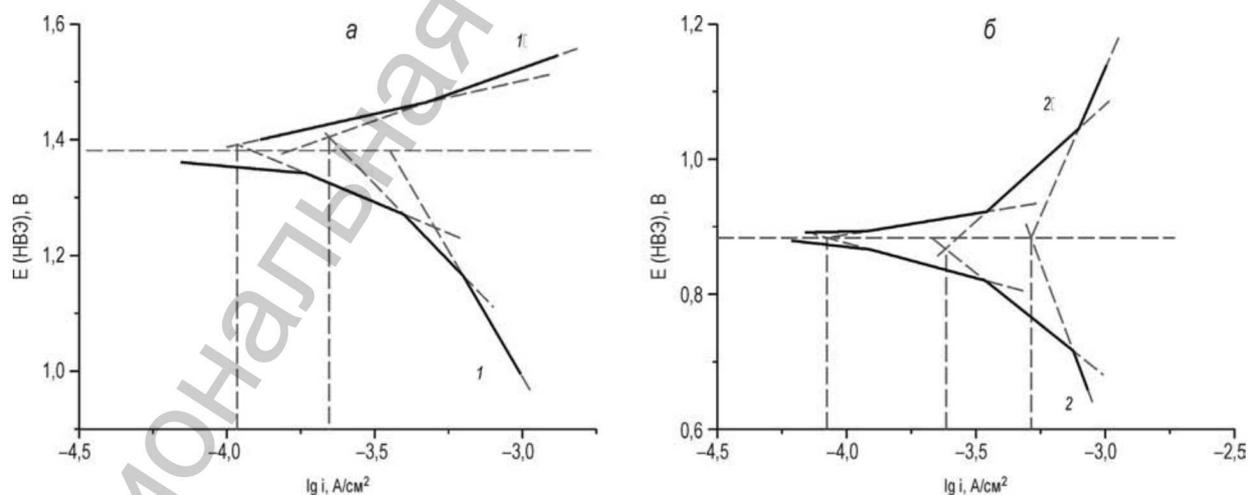


Рис. 4. Квазистационарные поляризационные кривые графитового (а) и платинового (б) электродов. 1, 2 – катодные и 1', 2' – анодные кривые. Состав электролита тот же, что и для рис. 3

шению порядков реакций. Полученные данные можно объяснить изменением состава ионизированных форм ванадийсодержащих соединений, приводящим к уменьшению скорости процесса окисления. Значения порядков анодных реакций по  $\text{VO}_2$  больше 1 можно считать доказательством образования поливанадат-анионов, устойчивых в кислых растворах с концентрацией ванадия (IV) менее  $10^{-2}$  моль/л.

• При потенциалах 1,00–1,25 В процесс лимитируется электрохимической стадией. При дальнейшем увеличении анодной поляризации окисление протекает в области смешанной кинетики, а при потенциалах положительнее 1,28 В процесс лимитируется диффузией.

• В области потенциалов, близких к равновесному, электрохимическое окисление соединений ванадия (IV) в растворе 0,5 М серной кислоты на платиновом электроде протекает стадийно с образованием различных ионизированных форм соединений ванадия (V). Процесс анодного окисления на графите также протекает стадийно и включает ряд предшествующих и последующих химических стадий с участием ионов и молекул воды.

Полученные данные могут быть использованы для оптимизации комбинированного гидроэлектрометаллургического способа переработки ОВК.

### Литература

1. Крышилович Е. В., Орехова С. Е., Курило И. И. // Весті НАН Беларусі, Сер. хім. навук. 2011. № 3. С. 32–36.
2. Жарский И. М., Орехова С. Е., Курило И. И., Крышилович Е. В. // Свиридовские чтения – 2011: сб. ст. Вып. VII. 2011. С. 50–57.
3. Подвальная Н. В., Волков В. Л. // ЖНХ. 2006. Т. 51. №3. С. 404–408.
4. Музгин В. Н., Хамзина Л. Б. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981.
5. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.
6. Попова С. С. Анодное растворение и пассивация металлов в кислых окислительных средах. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1984.
7. Козин Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев: Наукова думка, 1989.

*E. V. KRYSHILOVICH, S. E. OREHOVA, I. I. KURILO, I. M. ZHARSKY*

### ANODIC OXIDATION OF VANADIUM(IV) COMPOUNDS IN SULFURIC ACID SOLUTIONS

#### Summary

Kinetic features of V(IV) electrochemical oxidation in sulfuric acid solutions on platinum and graphite electrodes have been investigated. Electrokinetic parameters, orders of reactions by  $\text{VO}_2$ , effective activation energies for anodic processes have been determined; the conclusion about the limiting step has been drawn.