

Выводы

Термодинамическим анализом системы Mo – F установлено, что максимальный равновесный выход гексафторида молибдена достигается при температурах ниже 1000 К и при давлении элементарного фтора 0,1...1 МПа.

Кинетическими исследованиями определено, что энергия активации фторирования составляет $7,0 \pm 0,5$ кДж/моль, т.е. процесс лимитируется диффузией. Поэтому для оптимальной организации технологического процесса фторирования молибдена элементарным фтором необходимо использовать аппараты с активным контактом на границе раздела

газовой и твердой фаз. Скорость реакции будет определяться размером частиц, их пористостью, температурой и скоростью газового потока [7, 8].

Изученный нами фторидный способ переработки отходов молибдена позволяет в одну-две стадии очистить получающийся продукт от сопутствующих примесей ввиду большой разницы давлений паров их фторидов и получать порошки, покрытия или компактные изделия из металлического молибдена при температурах на 1000...1500 К ниже температуры плавления металла [10]. Фторидная схема переработки является замкнутой по всем технологическим продуктам, кроме молибдена и примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. — М.: Высшая школа, 1976. — 360 с.
2. Зеликман А.Н. Молибден. — М.: Металлургия, 1970. — 440 с.
3. Ягодин Г.А., Раков Э.Г., Громов Б.В. О фторидных методах в технологии редких металлов // Труды МХТИ. — 1977. — Вып. 91. — С. 3–9.
4. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. — М.: Наука, 1982. — 263 с.
5. Осин С.Б., Давлятшин Д.И., Оглен Дж.С. ИК-спектры продуктов взаимодействия Mo, W, Ta и Re с фтором в проточном реакторе, изолированных в инертных матрицах // В сб. матер.
6. Ходаков Г.С. Основные методы дисперсионного анализа порошков. — М.: Стройиздат, 1968. — 182 с.
7. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. Том 1. — М.: Металлургия, 1974. — 232 с.
8. Кутепов А.М. Общая химическая технология. — М.: Высшая школа, 1990. — 520 с.
9. Опаловский А.А., Тычинская И.И., Кузнецова З.М., Самойлов П.П. Галогениды молибдена. — М.: Наука, 1972. — 123 с.
10. Королев Ю.М. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. — М.: Наука, 1981. — С. 7–107.

УДК 543.253

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

Ю.А. Карбаинов, Д.О. Перевезенцева

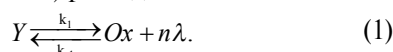
Томский политехнический университет
E-mail: dop@anchemchtd.tpu.ru

Рассмотрена краевая задача для электрохимически активной формы в процессе формирования электрохимически активированного состояния водно-солевых растворов, закономерности влияния различных факторов на величину предельного тока в катодной вольтамперометрии и в инверсионной вольтамперометрии.

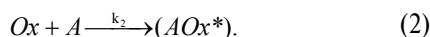
Процессы, связанные с электрохимической обработкой водных систем, по-прежнему являются чрезвычайно актуальными благодаря своей эффективности и универсальности [1–5]. Дело в том, что на их основе могут быть разработаны физико-химические основы новых ресурсосберегающих технологий глубокой очистки сложных по своему составу объектов окружающей среды [1–3]. С другой стороны, они находят важное практическое применение как уникальный способ пробоподготовки к анализу [1–3]. Следует, однако, подчеркнуть, что механизм электрохимической активации воды и водных сред является достаточно сложным. Определённо известно, что он включает ряд последова-

тельных и параллельных гомогенных химических реакций, а также электрохимические стадии с последующими и предшествующими поверхностными химическими стадиями. Поэтому более-менее полное теоретическое обоснование такому механизму можно дать лишь после соответствующего теоретического анализа сложных многостадийных электродных процессов, которые здесь имеют место. Необходимо подчеркнуть, что разработка теоретических основ сложных многостадийных электродных процессов — это важнейшее направление современной теоретической электрохимии. Целью данной работы является постановка и решение одной из краевых задач формирования электрохимически

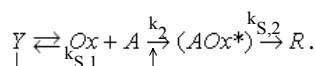
активной формы в рассматриваемых условиях. Будем полагать, что исходная металлоорганика (обозначим её символом Y) распадается по схеме:



Полученная, таким образом, электрохимически активная форма Ox при заданном потенциале или непосредственно участвует в электрохимической реакции, или часть её идёт на образование нового электрохимически активного соединения, которое тут же и восстанавливается:



Итак, представленная выше схема электродного процесса включает:



Закономерности влияния предшествующей химической реакции распада металлокомплекса Y на величину аналитического сигнала по реакции (1) подробно были рассмотрены ранее [6, 7]. Здесь лишь отметим, что до начала электролиза

$$c_{ox}(x, 0) = c_{ox}^0.$$

Таким образом, до начала электролиза химическая реакция (1) находится в состоянии равновесия. Поэтому

$$c_y(x, 0) = c_y^0.$$

При $t > 0$ и $x \rightarrow \infty$, $c_{ox}(\infty, t) \rightarrow c_{ox}^0$ и $c_y(\infty, t) \rightarrow c_y^0$.

Кроме того, считаем, что

$$D_{ox} \frac{\partial c_{ox}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=l} = k_{S,1} c_{ox}^s + k_{S,2} k_{S,1} c_{ox}^s. \quad (3)$$

D_{ox} – коэффициент диффузии электрохимически активной формы " Ox ", cm^2/s .

Изменением концентрации C_A по мере образования (AOx^*) в первом приближении (2) будем пренебрегать.

Поставленная краевая задача может быть решена с использованием преобразования Лапласа. Уравнение в пространстве изображений с учётом равенства (3) выглядит следующим образом:

$$\bar{c}_{ox}(x, p) = \frac{c_{ox}^0}{p} - \frac{\gamma \sqrt{D_{ox}} c_{ox}^0}{p \left[\sqrt{p} - \frac{\gamma}{\sqrt{D_{ox}}} \right]} e^{-\sqrt{\frac{p}{D_{ox}}}(x-l)}; \quad (4)$$

$$\gamma = k_2 k_{S,2} + k_{S,1},$$

γ – суммарный кинетический параметр.

Переходя от (4) к оригиналу, получим:

$$c_{ox}(x, t) = c_{ox}^0 \left\{ 1 - \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x-l}{2\sqrt{D_{ox}t}} \right) - e^{\frac{\gamma}{\sqrt{D_{ox}}} \frac{x-l}{2\sqrt{D_{ox}t}}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times e^{\frac{\gamma^2}{4D_{ox}t}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x-l}{2\sqrt{D_{ox}t}} + \frac{\gamma}{\sqrt{D_{ox}}} \sqrt{t} \right) \right] \right\}. \quad (5)$$

Проверим, выполняются ли начальное и граничное условия полученного решения (5).

При $t=0$ из (5) следует, что $c_{ox}(x, 0) = c_{ox}^0$; при $t > 0$ и $x \rightarrow \infty$, $c_{ox}(\infty, t) \rightarrow c_{ox}^0$. Это и требовалось доказать.

Далее целесообразно рассмотреть два варианта оценки концентрации электрохимически активной формы: по варианту катодной вольтамперометрии, а также по варианту инверсионной вольтамперометрии. В первом случае величина предельного тока будет определяться из уравнения

$$I = zFSD_{ox} \frac{\partial c_{ox}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=l}, \quad (6)$$

где F – постоянная Фарадея, S – поверхность индикаторного электрода, cm^2 .

Во втором необходимо оценить сначала концентрацию продукта электрохимической реакции, $C_{R,cr}$ затем величину предельного тока. Итак, возьмём производную от $c_{ox}(x, t)$:

$$\frac{\partial c_{ox}(x, t)}{\partial x} = c_{ox}^0 \left\{ e^{\frac{(x-l)^2}{4D_{ox}t}} \frac{1}{\sqrt{\pi D_{ox}t}} + e^{\frac{\gamma^2}{D_{ox}t}} \left[e^{\frac{\gamma(x-l)}{D_{ox}}} \frac{\gamma}{D_{ox}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \operatorname{erfc} \left(\frac{x-l}{2\sqrt{D_{ox}t}} + \gamma \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{D_{ox}}} \right) - \frac{1}{\sqrt{\pi D_{ox}t}} e^{\left[\frac{(x-l)}{2\sqrt{D_{ox}t}} + \gamma \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{D_{ox}}} \right]^2} \right] e^{\frac{\gamma(x-l)}{D_{ox}}} \right\}.$$

Для предельного катодного тока, учитывая (6), получим:

$$I = zFSD_{ox} c_{ox}^0 \left\{ e^{\frac{\gamma^2}{D_{ox}t}} \frac{\gamma}{D_{ox}} \operatorname{erfc} \left(\gamma \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{D_{ox}}} \right) \right\}. \quad (7)$$

Когда $\frac{\gamma}{\sqrt{D_{ox}}} \sqrt{t} \leq 0,05$ из (7) следует, что

$$I = zFS\gamma c_{ox}^0. \quad (8)$$

Интересно отметить, что в этом предельном случае (8) величина тока не зависит от диффузионных параметров системы. В другом предельном

случае, когда $\frac{\gamma \sqrt{t}}{\sqrt{D_{ox}}} \geq 3$, согласно (7):

$$I = zFSD_{ox} c_{ox}^0 \frac{\sqrt{D_{ox}}}{\gamma \sqrt{\pi t}}. \quad (9)$$

Количественным критерием для этого случая (9) является линейная зависимость $I = f\left(\frac{1}{\sqrt{t}}\right)$.

Переходим далее к выводу и анализу выражения для продукта электрохимической реакции, $C_R(x, t)$, для варианта инверсионной вольтамперометрии.

Поскольку $\bar{c}_R(x, p) = Be^{-\sqrt{\frac{p}{D_R}}x}$, и для оригинала, используя краевое условие (10)

$$D_{ox} \frac{\partial c_{ox}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=l} = -D_R \frac{\partial c_R(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=l}, \quad (10)$$

Получим:

$$C_R(x, t) = \frac{\gamma}{\sqrt{D_R}} c_{ox}^0 \left[2\sqrt{\frac{t}{\pi}} e^{-\frac{(x-l)^2}{4D_R t}} - \frac{(x-l)}{\sqrt{D_R}} \operatorname{erfc}\left(\frac{(x-l)}{2\sqrt{D_R t}}\right) - c_{ox}^0 \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{(x-l)}{2\sqrt{D_R t}}\right) - e^{-\frac{\gamma}{\sqrt{D_{ox} D_R}}(x-l)} e^{-\frac{\gamma^2 t}{D_{ox}}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \operatorname{erfc}\left(\frac{\gamma}{\sqrt{D_{ox} t}} + \frac{(x-l)}{2\sqrt{D_R t}}\right) \right] \right]. \quad (11)$$

На опыте контролируется средняя концентрация продукта электрохимической реакции

$$C_{R, cp} = \frac{1}{l} \int_0^l C_R(x, t) dx \int_0^t dt.$$

Проинтегрировать правую часть (11) можно только для некоторых предельных случаев электрохимического процесса.

В частности для

$$\frac{x-l}{2\sqrt{D_R t}} \leq 0,05 \quad \text{и} \quad t \geq 10^2 \text{ с.} \quad (12)$$

Когда выполняется условие (12), вместо (11) можно записать:

$$C_R(x, t) = \frac{\gamma}{\sqrt{D_R}} c_{ox}^0 \left[2\sqrt{\frac{t}{\pi}} - \frac{(x-l)}{\sqrt{D_R}} \right] - c_{ox}^0 \left[1 - e^{-\frac{\gamma}{\sqrt{D_{ox} D_R}}(x-l)} e^{-\frac{\gamma^2 t}{D_{ox}}} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\gamma}{\sqrt{D_{ox} t}} \right) \right]$$

и для концентрации тогда следует, что:

$$C_{R, cp} = \frac{\gamma}{D_R} c_{ox}^0 \left[\frac{1}{2} \frac{l}{D_R} t + \frac{4}{3\sqrt{\pi}} t^{1,5} \right] - c_{ox}^0 t + C_{ox}^0 \frac{D_{ox}}{\gamma^2} e^{-\frac{\gamma^2 t}{D_{ox}}} \times \\ \times \left[\frac{\sqrt{D_{ox} D_R}}{\gamma} - e^{-\frac{\gamma}{\sqrt{D_{ox} D_R}} l} \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi D_{ox} t}} \right].$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бахир В.М., Задорожный Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И. Электрохимическая активация: Очистка воды и получение полезных растворов / Под редакцией В.М. Бахира. — М.: Маркетинг Саппорт Сервисиз, 2001. — 176 с.
- Карбаинов Ю.А., Сухов А.Э., Чернышова Н.Н., Пикула Н.П., Карбаинова С.Н. О механизме разложения примесей органических соединений в анодной камере двухкамерного электролизёра в процессе электрохимической активации воды // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 1999. — Т. 42. — № 6. — С. 14–15.
- Чернышова Н.Н., Чернова Е.Е. Генерация активных сред на основе электромембранных процессов для целей анализа // Журнал аналитической химии. — 1992. — Т. 47. — № 8. — С. 1472–1477.
- Рогов В.М., Филипчук В.Л. Электрохимическая технология изменения свойств воды. — Львов: ЛГУ, 1989. — 121 с.

На практике возможно:

$$k_2 k_{s,2} \leq 0,05 k_{s,1}.$$

В этом случае

$$C_{R, cp} = \frac{1}{2D_R \sqrt{D_R}} k_{s,1} c_{ox}^0 t. \quad (13)$$

При известном значении коэффициента диффузии D_R (см., например, [5]) из нетрудно оценить константу скорости, $k_{s,1}$.

Возможен, очевидно, и другой предельный случай, когда

$$k_{s,1} \leq 0,05 k_{s,2} k_2.$$

Здесь величина

$$C_{R, cp} = \frac{1}{2D_R \sqrt{D_R}} k_{s,2} k_2 l t c_{ox}^0.$$

Этот случай позволяет оценить произведение констант $k_2 k_{s,2}$.

Выводы

- Рассмотрен предполагаемый механизм сложного электродного процесса для электрохимической активированного водно-солевого раствора, получены уравнения для предельного тока в режиме катодной вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии.
- Рассмотрены предельные случаи полученных

уравнений, когда $\frac{\gamma}{\sqrt{D_{ox}}} \sqrt{t} = \frac{(k_2 k_{s,2} + k_{s,1})}{\sqrt{D_{ox}}} \sqrt{t} \leq 0,05$, и

$\frac{\gamma}{\sqrt{D_{ox}}} \sqrt{t} \geq 3$, предложены количественные критерии

согласия теории с опытом и способы оценки кинетических параметров химической и электрохимической стадий.

- Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. — Л.: Гидрометеиздат, 1975. — 280 с.
- Гринкевич Н.И., Карбаинов Ю.А., Стромберг А.Г. Влияние предшествующей химической реакции первого порядка на обратимые катодные пики в хроновольтамперометрии на стационарном ртутном капельном электроде в условиях ограниченной диффузии // Электрохимия. — 1978. — Т. 14. — № 11. — С. 1759–1761.
- Карбаинов Ю.А., Гринкевич Н.И. Влияние предшествующей химической реакции первого порядка на обратимые катодные пики в методе амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном капельном электроде // Журнал физической химии. — 1976. — Т. 50. — № 10. — С. 2659–2661.
- Захарова Э.А., Килина З.Г., Рахманина Г.А. Изучение диффузии металлов в ртутной хроноамперометрическим методом // Электрохимия. — 1969. — Т. 5. — № 12. — С. 1494–1497.