

VANADIUMUN QƏLƏVİ MƏHLULLARDAN OKSIDLƏŞMƏ VƏ REDUKSIYA PROSESİNİN TƏDQIQI

E.Q.Şirinov, Z.H.Həsənli, D.M.Qənbərov

Azərbaycan Milli EA-nın Kimya Problemləri İnstitutu

İşdə vanadiumun qələvi məhlullardan oksidləşmə və reduksiya prosesi tədqiq edilmişdir. Potensiodinamik şəraitdə çəkilmiş tsiklik volt-ampermetrik ayrılardan müəyyən edilmişdir ki, istər anod, istərsə də katod prosesi iki mərhələdə gedir və prosesin sürəti diffuzion kinetikaya tabe olur.

Ədəbiyyat materiallarında vanadium turş mühitdən reduksiyasına [1–3], qələvi mühitdən isə [4] təsadüf edilmişdir. Bu işlərdə alınan nəticələr yüksək qələvi məhlullardan vanadiumun elektrokimyəvi üsulla ayrılmasının effektiv aparılmasına kifayət etmir.

Bu məqsədlə yüksək qələvi məhlullardan vanadat anionlarının elektrokimyəvi üsulla reduksiya prosesində hansı dəyişiklərə məruz qalmasının öyrənilməsi elmi və praktiki cəhətdən maraqlıdır.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Təcrübələr 6M NaOH məhlulunda V_2O_5 -in müxtəlif miqdarlarını həll etməklə alınan məhlullarda aparılmışdır. Məhlulda vanadiumun və qələvinin qatılıqları Bayer üsulu ilə alınmış sənaye alüminat məhlullarının qatılıqlarına uyğun götürülmüşdür.

Polyarizasiya ayriləri П-5827 M potensiostatında H 307/1 iki koordinatlı potensialın dəyişməsinə özü qeyd edən cihazın köməyi ilə çəkilmişdir. İşçi elektrod kimi səthi 0.22 sm^2 olan platin naqıl, anod platin lövhə, müqayisə elektrodu kimi doymuş gümüş xlorid elektrodundan istifadə edilmişdir.

Təcrübələrdən alınan nəticələr 1 və 2 sayılı şəkillərdə verilmişdir.

Şəkil 1-dən görünür ki, tsiklik volt-amper ayrılarının istər katod, istər anod polyarizasiyası zamanı iki dalğa müşahidə edilir. Katod ayrılarının birinci hissəsində

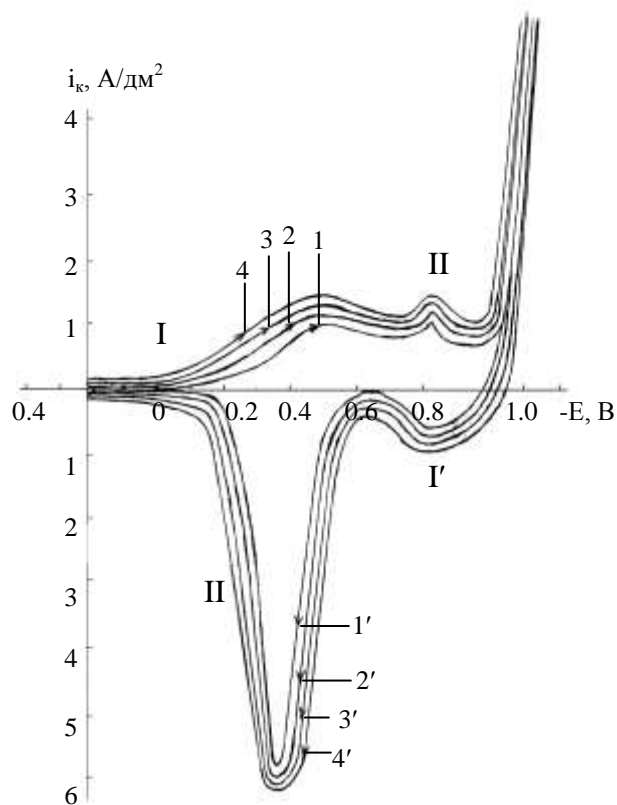
potensialın 0-dan $-0.62V$ intervalında və ikinci hissənin -0.62 -dən $-0.93 V$ intervalında, vanadiumun məhluldakı qatılığının 0.001 -dən $0.004 M/l$ -ə kimi artımında katod hədd cərəyanı uyğun olaraq 0.97 -dən $1.43 A/dm^2$ -ə qədər artır.

Vanadat anionlarının qələvi məhlullardan reduksiya prosesini gözlə də müşahidə etmək olar. Tərkibində vanadium olan rəngsiz qələvi məhlullarından katod cərəyanı keçdikdə qısa müddət ərzində elektrod yanı sahədə məhlul göy rəngə boyanır, potensialın $-0.41 V$ -a yaxın qiymətində isə katod səthində tünd göy rəngli $V_2O_4 \cdot H_2O$ tərkibli çöküntü alınır.

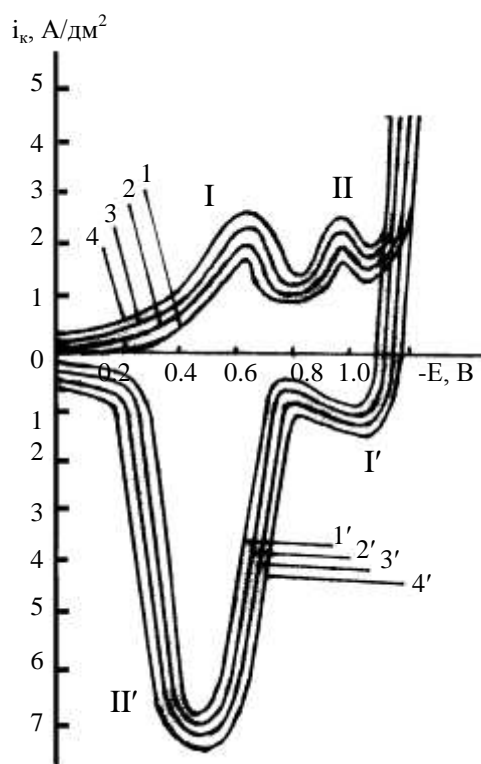
Deməli, məhlulda vanadiumun qatılığının artması prosesin sürətini xeyli artırır. Nəticə olaraq belə fikir söyləmək olar ki, məhlulda vanadiumun qatılığının artması elektrod səthinə daşınan ionların miqdarının artmasına səbəb olur və bundan asılı olaraq katod cərəyanı da artır.

Prosesin ikinci mərhələsində (ikinci dalğa sahəsində katoda potensialın -0.65 -dən $-0.96V$ intervalında elektrod səthində qara rəngli $V_2O_4 \cdot 3H_2O$ çöküntü alınır.

Bu katod çöküntülərinin kimyəvi tərkibi rentgenfaza üsulu ilə təsdiq edilmişdir [5]. Alınan çöküntülərin kimyəvi tərkibindən də görünür ki, vanadat anionlarının reduksiya prosesinin I-mərhələsində vanadium $V^{+5} \rightarrow V^{+4}$ -ə kimi, II mərhələsində isə $V^{+4} \rightarrow V^{+3}$ -ə kimi reduksiya olunur. Alınan bu çöküntülər qatı HCl və H_2SO_4 -də yaxşı həll olsalar da, qələvilərdə həll olurlar.



Şəkil 1. Pt-elektroda qələvi mühitdə tsiklik volt-ampmetrik ayriləri. 6M NaOH məhlulunda (V_2O_5) qatılığı: 1 – 0.001, 2 – 0.002, 3 – 0.003, 4 – 0.004 m/l; temperatur – 25°C, potensialın dəyişmə sürəti – 10 mV/san.



Şəkil 2. Pt-elektroda tsiklik volt-ampmetrik ayriləri. Məhlulun tərkibi 6 M NaOH+0.002 m/l V_2O_5 ; məhlulun qarışdırılma sürəti: 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 400 dövr/dəq.; temperatur – 25°C.

Anod tsiklini çəkildə isə Pt-elektrodu üzərində əmələ gələn vanadium birləşmələrinin oksidləşməsi prosesləri baş verir.

Elektroda potensialın -0.956 -dan -0.62 V intervalında V^{+3} -ün V^{+4} -ə oksidləşməsi, potensialın -0.62 -dən -0.1 V intervalında isə vanadium V^{+4} -ün V^{+5} -ə qədər oksidləşir.

I'-pikdə hədd cərəyanı 0.64 -dən 0.83 A/dm²-ə kimi, II'-pikdə isə 5.82 -dən 6.21 A/dm²-ə kimi artır.

Vanadiumun sənaye qələvi məhlullardan elektrokimyəvi üsulla ayrılmasını effektiv aparmaq üçün bu prosesin kinetikasına məhlulun qarışdırılma sürətinin təsiri öyrənilmişdir.

Alınan nəticələr şəkil 2-də verilmişdir. Şəkildəki tsiklik əyriyədən görünür ki, məhlulun qarışdırılması 100 -dən 400 dövr/dəq-yə kimi artdıqda katod prosesinin I-pikində hədd cərəyanı 1.81 -dən 2.58 A/dm²-ə kimi, II-pikdə isə 1.83 -dən 2.61 A/dm²-ə kimi artır.

Anod tsiklində I'-pikdə hədd cərəyanı 1.83 -dən 2.56 A/dm²-ə, II'-pikdə isə 6.82 -dən 7.73 A/dm²-ə kimi artır.

Beləliklə alınan nəticələr göstərir ki, qələvi məhlullarda vanadiumun qatılığının və qarışdırılma sürətinin artırılması həm reduksiya, həm də oksidləşmə prosesini sürətləndirir. Hədd cərəyanı bu cür artması prosesin diffuzion kinetikaya tabe olması haqqında fikir söyləməyə əsas verir.

Alınan nəticələrdən sənaye alüminat məhlullarından vanadiumun elektrokimyəvi üsulla ayrılması texnologiyasında istifadə etmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Джафаров Ф.З., Горбачев С.В. //ЖФХ. 1964. Т. 38. №5. С. 1334.
2. Джафаров Ф.З., Горбачев С.В. //ЖФХ. 1964. Т. 38. №6. С. 1672.
3. Гончаренко А.С., Суворова О.А.// ЖПХ. 1960. Т.35. Вып.4. С.846.
4. Зазубин А.И., Романов Г.А., Салтовская Л.А. // ТРИМИО АН Каз. ССР. 1965. Т.12. С. 76.
5. Ганбаров Д.М., Ширинов Э.Г., Гасанлы З.Г. // Докл. НАНА 2007. №2. С. 65.

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВАНАДИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Е.А.Ширинов, З.Г.Гасанлы, Д.М.Ганбаров

В работе изучены процессы восстановления и окисления ванадия из щелочных растворов. На основе циклических вольт-амперных кривых, снятых в потенциодинамических условиях, установлено, что процесс восстановления и окисления ванадия из щелочных растворов протекает в две стадии и скорость его лимитируется диффузионными ограничениями.

ANALYSIS OF OXIDATION AND REHABILITATION OF VANADIUM OUT OF ALKALI SOLUTIONS

E.A.Shirinov, Z.G.Gasanly, D.M.Ganbarov

The work looks at the processes of rehabilitation and oxidation of vanadium out of alkali solutions. With the help of volt-ampere curves taken under potentiodynamic conditions it has been established that the process of rehabilitation and oxidation of vanadium out of alkali solutions goes through two stages and its rate is limited by diffusional restrictions.