

DETERMINATION OF THE
MICRO-STRUCTURE ELEMENTS
COMPOSITION OF NON-ORGANIC
AQUEOUS SOLUTIONS ON THE EXAMPLE
OF VANADIUM PENTOXIDE SOLUTION

E. Suleimenov, Doctor Technical sciences, Full Professor
Kazakh-British Technical University, Kazakhstan

Results of experimental determination of the chemical composition of elements of the microstructure of the vanadium pentoxide solution are presented in the reports.

Conference participant

Научно-исследовательские работы в области создания инновационных технических решений в химических и металлургических технологиях выполняются с использованием теоретической базы, которая «канонизирует» [например, 1] представления о микроструктуре неорганических водных растворов и оксидных расплавов. Только эти жидкости, по современным представлениям, рассматриваются в качестве электролитов [например 2, 3]. Исследования химических и металлургических систем; зачастую базируется на «специализации» фундаментальных исследований, когда микроструктура и состояние вещества не является основой для обобщения экспериментальных данных, а во главу угла ставится химический состав технологических продуктов. В то время как межфазное распределение компонентов, зависящее от структурных и кинетических условий их существования, является основополагающим в химических и металлургических технологиях. Вместе с тем в научно-технической литературе есть публикации, авторы которых рассматривают микроструктуру жидких систем с позиции молекулярной теории [например 4, 5]. Многие авторы при разработке технологических процессов используют в своих исследованиях представления о молекулярной природе неорганических водных растворов [например 6]. Однако представления о формировании микроструктуры неорганических водных растворов на основе принципа самопроизвольной электролитической диссоциации при растворении твердого вещества в воде продолжает негативно сказываться на развитии химической науки и разработке технологий [5]. Нами на протяжении многих лет проводились исследования по определению типа проводимости жидкостей, которые рассматриваются в качестве электролитов; по определению принципа формирования микроструктуры электролитов, нестационарных энергетических воздействий на электролиты и др. Работы велись в интересах создания инновационных технологий в металлургии и химии [например 7, 8, 9, 10, 11]. В ходе исследований было показано, что сформулированный для органических растворов вывод М.И. Усановича о том, что электропроводность жидкости является аномальной, не исключение, а правило, и может быть распространен на другие жидкие системы, (в частности, оксидные и оксидно-сульфидные расплавы, неорганические водные растворы и водные растворы полимеров) [например 12, 13, 14]. Установлено, что химический состав и температура электролитов не являются исключительными определяющими факторами в формировании их струк-

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА
ЭЛЕМЕНТОВ МИКРОСТРУКТУРЫ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ НА ПРИМЕРЕ РАСТВОРА
ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

Сулейменов Э.Н., д-р техн. наук, проф.

Казахстанско-Британский Технический Университет, Казахстан

В статье излагаются результаты экспериментального определения химического состава элементов микроструктуры раствора пентаоксида ванадия.

Участник конференции

туры. Показана возможность управлять электропроводностью жидкости с помощью переменных электромагнитных полей, что дало основание сделать вывод об электронном типе проводимости электролитов (неорганических водных растворов и оксидных расплавов). Вся сумма экспериментальных данных позволила сделать вывод о необязательности самопроизвольной электролитической диссоциации (т.е. диссоциации молекул твердого вещества на ионы, заряженные положительно и отрицательно при его переходе в жидкое состояние) при формировании микроструктуры электролитов. Ввод об электронном типе проводимости электролитов делает понятие **“проводник второго рода”** научно не обоснованным. Установление молекулярной природы микроструктуры электролитов сделало актуальными исследование процесса нестационарных энергетических воздействий на структурные изменения, происходящие в электролитах [например 15, 16, 17]. Эти и другие исследования со всей очевидностью продемонстрировали, что структура электролитов зависит не только от химического состава и температуры, но и от других факторов (энергетические и химические воздействия, механические колебания и др.). Стационарное энергетическое влияние в конечном итоге приводит к стабилизации системы с достижением статического или динамического равновесия в зависимости от характера энергетического воздействия и его природы. В таком случае анализировать механизм и отдельные ступени физико-химических процессов в реальных системах становится затруднительным, а при разработке технических решений приводит к использованию эмпирических методов для достижения цели. Например, при исследовании электропроводности электролитов (и вообще, конденсированных фаз, особенно жидкости) достаточно быстрое достижение псевдоравновесного состояния не дает возможности увидеть всю гамму межатомных и межмолекулярных трансформаций в такой, на первый взгляд, простой системе, как пара электродов – электролит. Поэтому, нами проводились исследования по определению влияния различных воздействий на микроструктуру неорганических водных растворов. В качестве объекта исследования был выбран водный раствор пентаоксида ванадия, поскольку интересная особенность водных растворов оксида ванадия-5 связана с явлением самопроизвольного образования макроскопических объектов (неорганического аналога полимерных мезогелей), впервые обнаруженного в работе [18]. Полученные сведения о поведении макроскопических образцов позволяет делать выводы о процес-

сах, протекающих на микроскопическом уровне. Данный вывод был обоснован в работе [19] на основе сопоставления характеристик ванадиевых мезогелей и их органических аналогов (классических полимерных гидрогелей [20, 21]). Прямой эксперимент по установлению микроstructures неорганических водных растворов был поставлен д-ром техн. наук, канд. физ.-мат. наук, профессором И.Э. Сулейменовым [18]. В дальнейших исследованиях определялись особенности осаждения ванадиевых мезогелей на зондах из различного материала [например 22, 23, 24]. Эти исследования позволили сделать экспериментально обоснованный вывод о молекулярной природе микроstructures неорганических водных растворов [25]. Однако практический интерес представляет исследование химического состава элементов микроstructures неорганических водных растворов, поскольку он напрямую связан с технологическими процессами перевода в водный раствор твердых веществ и химическими реакциями, которые проводятся в жидких системах [26, 27].

Для определения химического состава микроstructures элементов раствора пентаоксида ванадия использовали водные растворы оксида ванадия – 5 в диапазоне концентраций от 0,1 до 10 г/л. Для получения раствора расплавленный оксид ванадия (температура 500-550 °С) вливали в дистиллированную воду и перемешивали¹. При проведении экспериментов использовали свежие порции раствора, полученные разбавлением до нужной концентрации. Использовали зонды, выполненные из меди, железа, алюминия, титана и других материалов. Мезгель высаживался практически на любом зонде за исключением нитей из синтетического материала. При погружении проволочного зонда в раствор наблюдали явление самопроизвольного образования ванадиевых мезогелей (по внешнему виду они представляют собой темно-коричневые непрозрачные образования, имеющие консистенцию затвердевшего студня и повторяющие форму зонда). Кинетика образования геля регистрировалась гравиметрически.

Одновременно раздельно определялись степени набухания полученных образцов Q на периферийных и внутренних участках образцов.

$$Q = (m_s - m_d) / m_d,$$

где m_s и m_d – массы исходного и прокаленного образцов. Массу сухого вещества измеряли после прокалывания в муфельной печи при температуре 550 °С. При этом не происходило разрушения ванадий – кислородного каркаса, поэтому полученные величины можно трактовать как степень набухания сетки, а не как концентрацию оксида ванадия-5.

Типичные примеры кинетических кривых формирования ванадиевых мезогелей (зависимости приращения массы геля от времени) представлены на рис. 1.

Видно, что скорость образования гелей существенно зависит от материала зонда, причем последовательность расположения кривых в ряду «алюминий–медь–железо» остается неизменной для всего исследованного диапазона

концентраций, а кинетические кривые, отвечающие титану, имеют особенности (более быстрый выход на насыщение, что приводит к изменению порядка расположения кривых на рис. 1, в). Контрольные измерения, проведенные с использованием неметаллических «зондов» (использовали полоски картона), показали, что насыщение достигается еще быстрее (уже на 10–20 минутах). При этом масса образующегося геля имеет величину, на порядок меньшую, чем для металлических зондов. Важно также подчеркнуть, что диаметр полученных образцов имел величину, по крайней мере, на порядок превышающую исходный диаметр зонда.

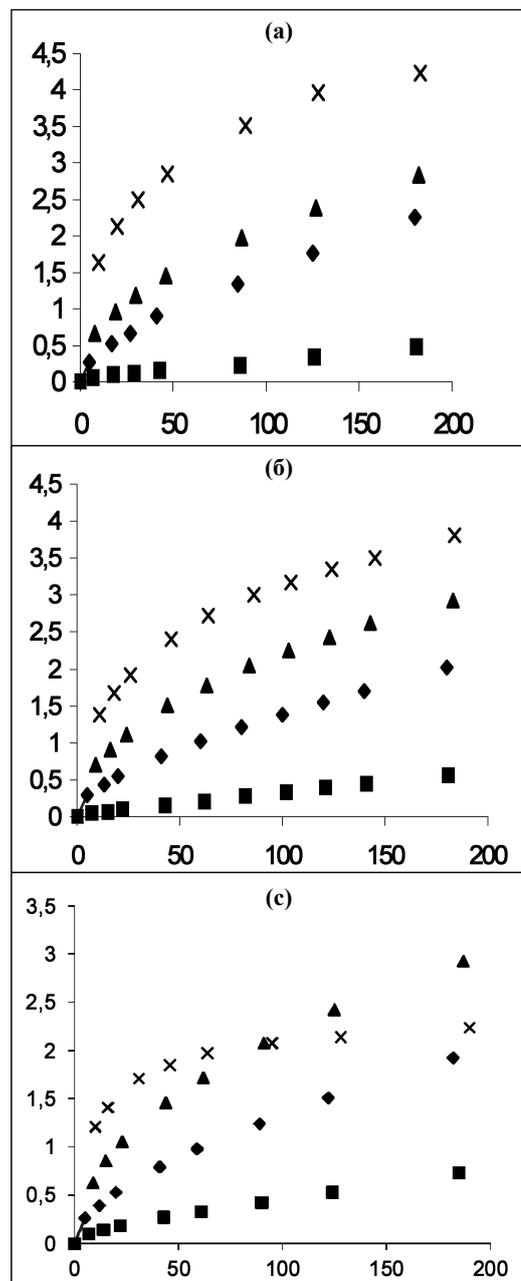


Рис. 1. Кинетика формирования мезогелей из раствора оксида ванадия-5 при концентрациях 1,9 (а) 3,67 (б) 7,35 г/л (с), (■ – алюминий, ◆ – медь, Δ – железо, × – титан)

¹ Использовался серийно выпускаемый сухой оксид ванадия марки ч.д.а.

Было установлено, что плотность распределения вещества гидрогеля по объему неоднородна (это было экспериментально доказано с помощью определения степени набухания мезогеля на периферийных и во внутренних областях). Плотность гидрогеля во внутренних областях заметно превышает плотность геля в наружных (табл. 1).

Таблица 1.
Распределение степени набухания ванадиевого геля по объему образца (образцы выращены на медном зонде при различных исходных концентрациях раствора)

C	Q, center	Q, ext.	Q, aver.
1,75	18	100	63,1875
3,68	48	60	42,92
10,38	22	20	29,095

Было показано, что на степень набухания геля влияют различные факторы, в том числе объем используемого раствора. В одной из серии экспериментов исследовалось соотношение массы геля и массы сухого остатка после прокаливания (рис. 2).

Как видно из рисунка соотношение воды и пентаоксида ванадия меняется в зависимости от концентрации оксида ванадия в растворе и материала зонда. Установлено, что на различных зондах из водных растворов пентаоксида ванадия можно осадить гидрогель состава – $12V_2O_5 \cdot 480H_2O$. При этом состав молекулы может меняться в зависимости от факторов воздействия. На рис. 3 приведены образцы такого гидрогеля. Как видно из рисунка, осажденный

гидрогель повторяет форму зонда. Причем форма геля меняется с изменением уровня раствора. Большое различие в диаметрах зонда и полученных образцов показывает, что материал зонда может влиять на процесс формирования геля только опосредованно. Иначе говоря, предпосылкой для самопроизвольного возникновения геля из раствора может служить только разность химических потенциалов между материалом зонда и молекулами, находящимися в растворе и способность растворенных частиц к взаимной агрегации.

В противном случае возможность получения образцов большой массы (и диаметра) была бы исключена: этот факт не может быть объяснен только прямой адгезией на зонде. В то же время, поскольку гели в растворе (по крайней мере, в исследованных условиях) самопроизвольно не образуются, то естественно предположить, что в обычных условиях, наряду с факторами, способствующими взаимной агрегации, существуют и противоположные.

Внесение в систему зонда можно рассматривать как появление дополнительного фактора, способствующего агрегации частиц (и далее, их адгезии к поверхности гидрогеля). Влияние природы металла на этот процесс заставляет предположить, что он имеет электрохимическую природу. Рассмотрим механизм этого влияния вначале на макроскопическом уровне. Существование ненулевой ЭДС между внутренним и внешним электродами говорит о том, что разность электрохимических потенциалов на границе гель–металл и гель–раствор не одинаковы.

Этот вывод коррелирует другим экспериментальным

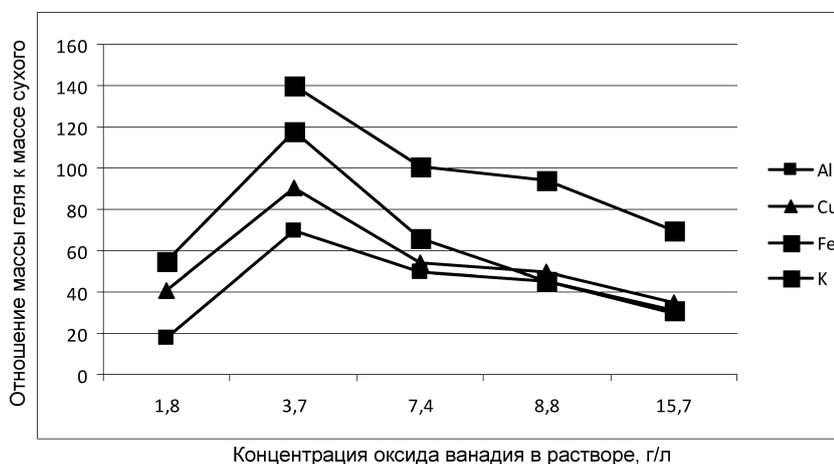


Рис. 2. Зависимость количества воды в геле от концентрации оксида ванадия-5 в растворе

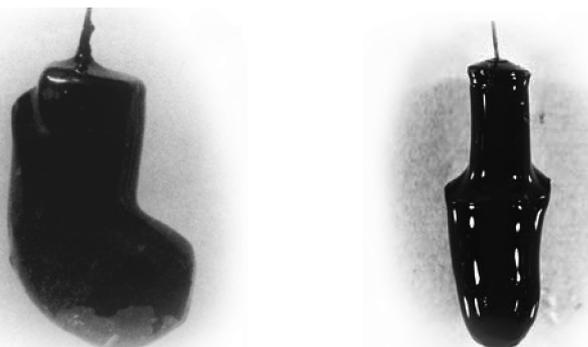


Рис. 3. Образцы осажденного ванадиевого геля на медном зонде

фактом. Скорость роста геля на начальном и конечном участках кинетических кривых резко различается и поэтому можно предположить, что механизм адгезии частиц непосредственно к зонду (начальные участки кривых) отличается от механизма формирования собственно гидрогеля. Далее, неоднородность распределения плотности вещества геля по объему заставляет предположить, что адгезионные процессы между веществом мезогеля и зондом продолжают идти, в том числе, и в толще образца.

Протекание этих процессов облегчается тем, что сетка является сравнительно «рыхлой»: как следует из таблицы 1, ее степень набухания может достигать сотни. Этот показатель вполне сравним с величинами, характерными для органических аналогов. Т.е. как органические, так и неорганические гели способны уплотняться под воздействием достаточно слабых внешних воздействий.

Неоднородность плотности сетки, в свою очередь, означает, что распределение электрохимического потенциала внутри мезогеля не может быть однородным. Аналогичное явление наблюдается и для органических аналогов рассматриваемых объектов. Неоднородное распределение плотности сетки автоматически приводит к появлению ненулевых внутренних электрических полей, способных приводить к генерации электрического тока.

Таким образом, если говорить о макроскопических образцах, то влияние природы металла на скорость формирования гидрогеля можно связать с электрохимическими факторами, которые проявляются не только на начальных стадиях процесса, но и по мере дальнейшего роста геля. На следующем этапе этот вывод можно перенести и на частицы, находящиеся на более низком уровне организации системы. Таковыми являются коллоидные, квазиколлоидные частицы или другие надмолекулярные агрегаты, образованные поливанадиевыми кислотами. Разумно предположить, что при достаточно больших размерах этих частиц (порядка дебаевской длины и выше) их поведение также будет определяться внутренним распределением электрохимического потенциала, которое может меняться под воздействием внешних факторов. Этот вывод полностью коррелирует с представлениями о существовании поверхностных двойных слоев у коллоидных частиц, которые оказывают непосредственное влияние на их взаимную адгезию.

Отличим рассматриваемой системы от истинного коллоида является высокая степень деформируемости надмолекулярных образований в системе. При этом деформации частиц могут быть связаны не только с изменением их формы, но и с изменением распределения электрохимического потенциала в пределах отдельной частицы.

Если вновь обратиться к аналогии с поведением гидрогелей, то становится ясным, что деформационное изменение электрохимического потенциала в пределах частицы фактически приводит к ее поляризации.

За возникновение деформаций (и поляризации) частиц отвечают поверхностные электрохимические процессы, протекающие на границе металл–раствор. Роль зонда по существу сводится к нарушению пространственной симметрии при протекании процессов самоорганизации. В невозмущенном растворе фрактальные характеристики

надмолекулярных агрегатов определяются балансом между силами агрегации (их природа имеет прямые аналогии молекулярной дисперсии в коллоидной химии) и силами, разрушающими заряженную частицу (эти силы имеют ту же природу, что и приводящие к набуханию органического геля). Внесение в систему зонда, «притягивающего» вещество частиц, нарушает этот баланс. Очевидно, что электрохимические характеристики такого процесса зависят от материала зонда. Изучение процессов формирования мезогелей на зондах из различного материала позволяет выделить этот фактор (такие исследования ранее не проводились, в [18] были использованы только медные зонды). Исключение этого фактора, в свою очередь, позволяет делать выводы о структуре раствора как таковой.

По своему химическому составу сформированный гель ничем не отличается от окружающего раствора. Поэтому надмолекулярная реакция, протекающая на его поверхности, отражает тот же процесс, протекающий в невозмущенном растворе с той лишь разницей, что нарушение симметрии подавляет процессы дезагрегации.

После того, как на поверхности зонда сформировался достаточно толстый наружный слой в качестве «зонда» выступает уже он. Материал зонда может влиять на скорость процесса только опосредованно – через неоднородность распределения электрохимического потенциала по объему геля. Иначе говоря, поляризация макроскопических образцов создает достаточный электрохимический потенциал на поверхности геля, создающий предпосылки для подавления агрегации

Таким образом, установление аналогии между поведением макро- и микрообразований в системе: ванадиевый мезогель – раствор позволяет определить параметры процессов самоорганизации, присущие полимерным формам ванадиевых растворов. Следующий этап состоит в том, чтобы сделать эти процессы контролируемыми. Например, можно говорить об ускорении процессов цементации, «самоочистке» ванадиевых растворов и т.д.

Заключение

Формирование ванадиевых мезогелей может рассматриваться как макроскопическое проявление процессов самоорганизации, которые спонтанно протекают в растворе. На этом примере можно видеть, как изучение макроскопических образцов решает «проблему наглядности». В этом смысле псевдоколлоидные частицы ванадиевых полимеров можно уподобить микрочастицам геля. Изучив из свойства вполне доступными, например, гравиметрическими методами, можно прогнозировать поведение частиц в растворе, а, следовательно, установить его структуру. Это, в свою очередь может быть основой для создания новых технологий, в которых процессы самоорганизации будут использоваться направленно. Изучение таких и им подобных аналогий решает вопрос о возмущающем влиянии процесса измерения – для макроскопических образцов он отпадает сам собой.

Гравиметрическим методом определены структура и химический состав элементов микроструктуры водного раствора пентаоксида ванадия, один из которых имеет формулу $12V_2O_5 \cdot 480H_2O$.

Приведенные данные служат дополнительным фактором, который показывает, что электролитическая диссоциация является результатом воздействия электрической энергии на молекулярную структуру конденсированных систем (в частности неорганических жидкостей), т.е. **это и есть электролиз.**

References:

1. Электрохимия. Прошедшие 30 лет и будущие 30 лет. Под ред. Р. Блума и Ф. Гутмана. М.: Химия, 1982, 392 с.
2. Крестов Г.А., Новоселов Н.А. и др. Ионная сольватация. (Проблемы химии растворов). – М.: Наука, 1987, 320 с.
3. Эткинс П. Физическая химия. М., 1980, т. 1, 490 с.
4. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987, 336 с.
5. Hertz Hermann Gerhard. Electrochemistry. A Reformulation of the Basic Principles. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York, 1980. 231 с.
6. Огородников Ю.И., Пономарева Е.И. Электровыщелачивание халькогенидных материалов. Алма-Ата: Наука, 1983, 176 с.
7. Сулейменов Э.Н. Принцип формирования жидких систем и высокие технологии. Материалы 17 Менделеевского съезда, 21-26 сентября 2003 года, Казань, Россия, с. 299.
8. Сулейменов Э.Н. Структура алюминатных растворов. Сборник докладов Международной научно-практической конференции «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы», – М., МИСИС, 22–24 ноября 2004, С. 93-95.
9. Сулейменов Э.Н. Строение неорганических водных растворов и процесс выщелачивания. Материалы Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», 26-30 мая 2008 г., Екатеринбург, С. 88-92.
10. Сулейменов Э.Н. Микроструктура водных растворов: проблема технологий в металлургии и химии. III Международная конференция «Металлургия-интехэко-2010», Москва, 30-31 марта 2010 г. Сборник трудов, с.89-92.
11. Сулейменов Э.Н. Микроструктура водных растворов: проблема технологий в химии и металлургии. Вестник Казахстано-Британского технического университета. – 2010. – №4. – С. 58-65.
12. Suleimenov E.N. Experimental validation of electrolyte microstructures and potential trends in electric power storage engineering. Proceedings of “The 8th International conference on lead-acid batteries”, 7-10 June 2011, Albena, Bulgaria, pp. 217 – 220.
13. Сулейменов Э.Н. Как неорганические водные растворы и оксидные расплавы проводят электрический ток. Materials digest of the XXXII International Research and Practice Conference “Models and Methods of Solving Formal and Applied Scientific Issues in Physico – Mathematical, Technical and Chemical Research”, 20 - 25 September. 2012 International Academy of Science and Higher Education. London, p. 117 – 121.
14. Сулейменов Э.Н. Электропроводность жидких систем и развитие взглядов на химические процессы. КИМС, 2007 г. №6, С. 105-114.
15. Сулейменов Э.Н., Утелбаев Б.Т. Формирование макроскопических неоднородностей в растворах и распла-

вах. Материалы IV Международной научно-практической конференции «Тенденции и перспективы развития современного научного знания» 9-10 октября 2012 года, Москва. С. 34-39.

16. Сулейменов Э.Н., Утелбаев Б.Т. Влияние электрического тока на реакции газ-расплав и металл-щелочной раствор. Материалы IV Международной научно-практической конференции «Тенденции и перспективы развития современного научного знания» 9-10 октября 2012 года, Москва. С. 31-33.

17. Сулейменов Э.Н. Влияние импульсных энергетических воздействий на структуру жидких систем. Сборник статей Четырнадцатой Международной научно-практической конференции “Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике”. 4-5 декабря 2012 года, Санкт-Петербург, Россия. Том 1, С 218-221.

18. Сулейменов И.Э., Козлов В.А., Бимендина Л.А., Бектуров Е.А. Самоорганизация органических и неорганических полимеров в воде. – Алматы. Дайк-пресс. 1999. 217 с.

19. Suleimenov I., Kozlov V., Suleimenov E., Bekturov E. Kinetics of formation of inorganic hydrogels in solutions of oxide of vanadium – 5 // Problems of evolution of opened systems. Almaty, 2000 – P. 86-97.

20. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Полимерные гидрогели. Алматы. Гылым. 1998. 240 с.

21. Richa J., Tanaka T. // Macromolecules, 1984, V.17. P. 2916.

22. Suleimenov I.E., Romanteyev Yu.P., Mahato M.M. and Suleimenov E.N. Effects Of Pulse Energy Deposition On Vanadium Mesogels Structure. Conference Proceedings XII International Conference On Mineral Processing Technology (MPT – 2011). Recent Advances in Processing of Non – Ferrous and Industrial Minerals, PR 19 i 253, October 20–22, 2011, Udaipur, India.

23. Сулейменов Э.Н., Романтеев Ю.П., Сулейменов И.Э. Структурообразование в водных растворах оксида ванадия – 5. European Science and Technology. Materials of the III International Research and Practice Conference. Munich, Germany. October 30th–31st, 2012, vol. 1, p. 75 -79.

24. Sulejmenov E.N., Utelbaeva A.B., Meldeshov A.A., Romanteyev Y.P., Utelbaev B.T. Kinetics of growth and weight of vanadium gel on short-circuited probes from a various material. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, ISSN 1934-7375, USA, January 2013, Volume 7, No.1, p. 13-17.

25. Suleimenov E.N. Microstructure of Electrolytes. 11th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry. USA. Theoretical and Computational Electrochemistry, 21-23 May, 2012. p 104.

26. Kenzhaliev B.K., Beisembaeva G.Zh., Berkinbayeva A.N., Utelbaev B.T., Zakharova N.A and Suleimenov E.N. Effects of Electric Current Parameters on Metal Solubility in Water Solutions. Conference Proceedings XII International Conference On Mineral Processing Technology (MPT – 2011). Recent Advances in Processing of Non – Ferrous and Industrial Minerals, HY 25 i 103, October 20–22, 2011, Udaipur, India.

27. Kenzhaliev B.K., Suleimenov E.N. Effects of Electric Current Parameters on Metals Solubility in Inorganic Water Solutions. 11th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry. USA. Theoretical and Computational Electrochemistry. 21-23 May, 2012, p. 105.