

ОЧИСТКА ДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ОТ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

А.А.Черник, В.Б.Дроздович, И.М.Жарский

УДК 621.35:541.138

Исследована кинетика процесса окисления порошкообразного графита марки ПГ-50 в сернокислых растворах перманганата калия. Определены константы жидкофазного окисления графитового порошка при различных температурах. Установлено взаимодействие порошка графита с сернокислым раствором KMnO_4 в области температур до 60°C . С дальнейшим увеличением температуры интенсифицируется процесс окисления с выделением CO_2 . На основании построения коррозионных диаграмм Эванса для короткозамкнутого элемента $(-)\text{C}|\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4|\text{Pt}(+)$ высказаны предположения о диффузионном торможении процесса. Методом циклической хроновольтамперометрии изучена возможность электрохимической регенерации окислителя на Pt, Pb, стальном и графитовом электродах.

Синтетические алмазные микропорошки широко применяются в промышленности: например при изготовлении абразивных материалов, инструментов и паст, нанесении композиционных химических и электрохимических покрытий, производстве резинотехнических изделий, в виде присадок к дизельному топливу и смазочным маслам.

Рост объема производства кластерных алмазов сдерживается очисткой и выделением их из реакционной углерод- и металлсодержащей шихты.

Недостатком существующих как физических, так и химических методов очистки является сложность аппаратного оформления (при использовании тяжелых жидкостей и расплавов), большие потери алмазного порошка, использование крайне агрессивных веществ (HClO_4 , смеси HNO_3 и HF , расплавы нитратов и щелочей) с выделением в окружающую среду экологически опасных вторичных компонентов. Кроме того, большая часть высоко агрессивных веществ, используемых в химических и физических методах очистки, является взрывоопасной.

Наиболее целесообразно с точки зрения экологии проводить окисление углерод- и металлсодержащих фракций озоном. Но в связи с высокой стоимостью получения высококонцентрированных смесей озона это экономически неоправдано.

Представляет повышенный интерес исследование возможности использования окислительно-восстановительных систем на основе Cr(VI)/Cr(III) и

Mn(VII)/Mn(II) [1—5] с нескольких точек зрения. Во-первых, для создания экологически безопасной технологии очистки синтетических дисперсных алмазов от углеродсодержащих примесей, во-вторых, для окислительной интеркаляции графита.

В качестве исходного материала использовался порошок графита марки ПГ-50 с размером зерна 30—100 мкм. Степень окисления графита определялась титриметрически по изменению концентрации Mn(VII) [6]. Температура поддерживалась с помощью термостата UTU-2/77 с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Потенциалы электродов и ЭДС электродных систем фиксировались с помощью милливольтметра — рН-метра рН-150 с точностью ± 1 мВ с использованием хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М1. Микротоки фиксировались микроамперметром Ц-4318.

С целью исследования окислительных свойств систем на основе различных форм марганца проводились хроновольтамперометрические исследования с использованием потенциостата ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДД-1. Использовались электроды в виде пластинок Pt, Pb марки С0, графита ПГ-50 с видимой поверхностью 1 см^2 . Перед измерением электроды тщательно полировались и анодно поляризовались в 1 м. растворе H_3PO_4 током, равным $0.01 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, в течение 5 мин.

Для расчета констант скорости окисления графита снимались кинетические кривые при тем-

температурах 20, 40, 60, 80°C для различных составов рабочих сред.

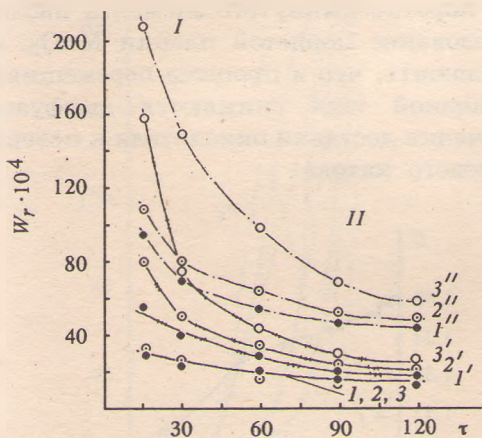


Рис. 1. Кинетические кривые окисления графитового порошка в сернокислых растворах $KMnO_4$.

Соотношение фаз (мольное) графит:окислитель=1:0.5, концентрация $KMnO_4$ 0.3 моль·л⁻¹.

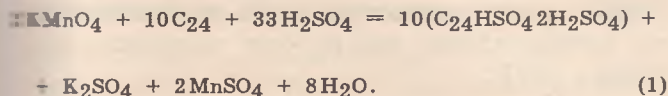
W_r — скорость реакции (моль-экв·л⁻¹·мин⁻¹), τ — время (мин).

Концентрация H_2SO_4 (моль·л⁻¹): 1, 1', 1'' — 0.35; 2, 2', 2'' — 0.55; 3, 3', 3'' — 0.75.

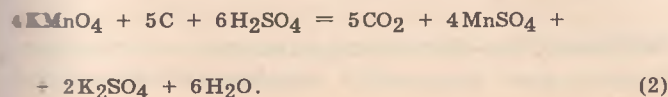
Температура (°C): 1, 2, 3 — 20; 1', 2', 3' — 60; 1'', 2'', 3'' — 80.

Как следует из рис. 1, для представленных кинетических кривых окисления графита характерны два участка, что, по-видимому, связано с одновременным протеканием двух параллельных процессов: интеркаляции и окисления графита. Последнее соответствует данным, представленным в ряде работ [7—9].

Участок I кинетических кривых (рис. 1) характеризуется более высокой скоростью взаимодействия графитового порошка с сернокислым раствором перманганата калия. Это свидетельствует об окончании процесса интеркалирования, протекающего по реакции



Для второго участка кривых (рис. 1) характерно собственно окисление графита по реакции



При температуре 20°C (рис. 1, кривые 1—3) наиболее вероятен процесс интеркалирования, скорость которого замедляется в результате насыщения графитового порошка продуктами взаимодействия, прежде всего соединениями бисульфата графита первой ступени [7]. Этим можно объяснить отсутствие заметного влияния концентрации серной кислоты на скорость процесса взаимодействия при комнатной температуре (кривые 1—3).

Кинетические кривые, полученные при повышенных температурах (рис. 1, кривые 1'—3' и 1''—3''), свидетельствуют об интенсификации процесса взаимодействия графитового порошка с $KMnO_4$. При этом максимальная скорость взаимодействия достигается как с увеличением температуры до 80°C (кривые 1''—3''), так и содержания серной кислоты. Подобная зависимость установлена авторами [7, 8] при обработке графитового порошка в сернокислых растворах хромового ангидрида.

Характер полученных кинетических кривых (рис. 1) и данные, представленные в работах [7, 8], свидетельствуют о том, что при температуре более 45°C наблюдается преимущественно окисление графитового порошка.

Полученные экспериментальные данные линеаризуются в координатах $\ln(C_0/C_i) - t$. Это позволяет сделать вывод, что реакция окисления графитового порошка описывается уравнением первого порядка по $KMnO_4$:

$$W_r = -kC_i, \quad (3)$$

где W_r — скорость реакции (моль-экв·л⁻¹×мин⁻¹), k — константа скорости (мин⁻¹), C_i — текущая концентрация $KMnO_4$ (моль-экв·л⁻¹).

Константы скорости окисления k графита ПГ-50 в 0.3 м. растворе $KMnO_4$ при различных условиях

Температура (°C)	$k \cdot 10^{-3}$ (мин ⁻¹) при концентрации H_2SO_4 (моль·л ⁻¹)		
	0.35	0.55	0.75
20	1.24	1.24	1.24
60	1.512	1.776	2.52
80	2.92	3.57	6.08

Значения констант представлены в таблице. Величина энергии активации, рассчитанная по формуле

$$E = \frac{R \ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}, \quad (4)$$

составляет $42.56 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что согласуется с данными работ [8, 10, 11].

С целью выявления лимитирующей стадии процесса окисления графита в сернокислых растворах перманганата калия были сняты диаграммы поляризации работы короткозамкнутого элемента (рис. 2, 3): $(-)\text{C} | \text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Pt}(+)$.

Установлено, что увеличение концентрации H_2SO_4 с 0.35 до 0.75 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ смещает потенциал тока короткого замыкания в катодную область на 0.036 В при одинаковых токах коррозии $4 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (рис. 2).

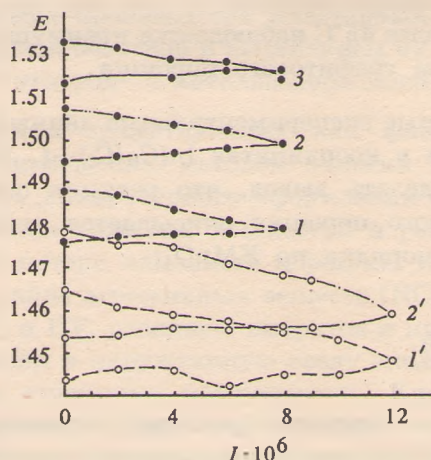


Рис. 2. Зависимость E (В, н.в.э)– I (А) при различной концентрации H_2SO_4 .

Концентрация KMnO_4 0.3 моль $\cdot \text{л}^{-1}$, $t=20^\circ\text{C}$, $S_a=S_k=2 \text{ см}^2$.
Концентрация H_2SO_4 (моль $\cdot \text{л}^{-1}$): 1, I' – 0.35 ; 2, I' – 0.55 ; 3 – 0.75 .

I', I'' – с перемешиванием.

Как следует из диаграмм поляризации короткозамкнутого элемента (рис. 2, 3), для исследуемых условий скорость разложения графита лимитируется катодной стадией.

При повышении температуры интенсифицируется процесс коррозии графита при катодном контроле (рис. 3, кривая 2). Максимальный

ток коррозии при этом увеличивается с 4 до $110 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$.

С учетом того что на платиновом электроде при работе короткозамкнутого элемента наблюдается образование пористой пленки MnO_2 , можно предположить, что в процессе перемешивания в определенной мере снимаются диффузионные ограничения доставки окислителя к поверхности платинового катода.

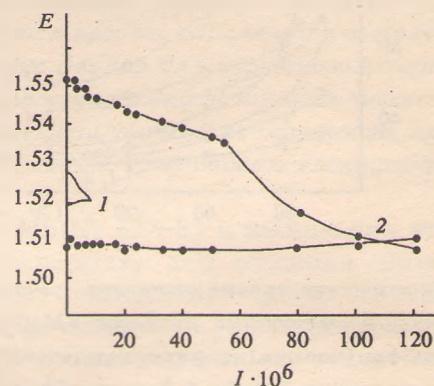


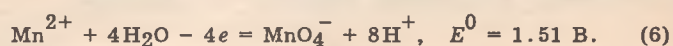
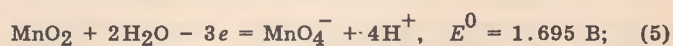
Рис. 3. Зависимость E (В, н.в.э)– I (А) при различной температуре.

$0.3 \text{ м. KMnO}_4 + 0.75 \text{ м. H}_2\text{SO}_4$, $S_a=S_k=2 \text{ см}^2$.
Температура ($^\circ\text{C}$): 1 – 20 , 2 – 50 .

Изучение возможности электрохимической регенерации KMnO_4 непосредственно в процессе разложения графитового порошка было проведено методом циклической хроновольтамперометрии.

Как следует из кривых $i-E$ (рис. 4, кривые 1, I'), анодные токи на платине появляются при потенциалах положительнее $1.4-1.8 \text{ В}$. Далее, при сдвиге в анодную область при потенциале 1.7 В начинается выделение кислорода.

На свинце (рис. 4, кривая 2) выделение кислорода наблюдается при потенциале 1.9 В . Наличие в растворе Mn(II) (кривые $2', 2''$) смещает этот потенциал в анодную сторону до 2.2 В . Исходя из того что процессы окисления MnO_2 и Mn(II) характеризуются более положительными потенциалами, чем процесс выделения кислорода [12]:



Вероятно, эта область перекрывается с областью потенциалов выделения кислорода. Катодный

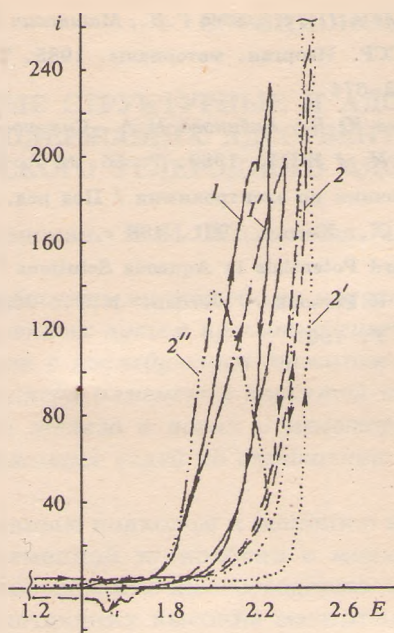
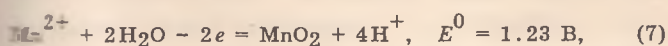


Рис. 4. Циклические вольтамперометрические кривые Pt (1, 1') и PbCO (2, 2') в растворе 0.3 м. $\text{KMnO}_4 + 0.55$ м. H_2SO_4 при температуре 20°C . Скорость развертки $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. 1', 2' - в присутствии 0.075 м. Mn(II) .

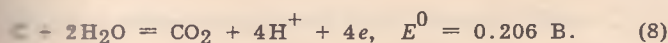
ход кривых на Pt при потенциалах отрицательнее 1.4 В связан с процессами десорбции кислорода и восстановлением высших валентных форм марганца.

Обратный ход кривой на свинце в присутствии Mn(II) характеризуется анодным максимумом (рис. 4, кривая 2') величиной $136 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ при потенциале 2 В, который постепенно исчезает после 5 циклов. Это можно объяснить следующим образом. В присутствии Mn(II) на аноде протекает образование тонкой пленки MnO_2 :

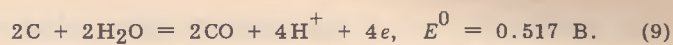


образование диоксида свинца подавляется. Катодные пики на свинце связаны с процессом восстановления PbO_2 .

Анодный ток на графите (рис. 5, кривая 1) наблюдается при 0.4 В и монотонно возрастает до потенциала 1.2 В, что свидетельствует об окислении графита [13]:



Кроме того, возможно протекание побочной реакции с образованием CO :



Смещение потенциала в анодную сторону приводит к интенсификации процесса выделения кислорода, окисления графита и низших форм марганца. При этом анодные токи значительно выше, чем на платине и свинце при менее положительных потенциалах. Обратный ход кривой характеризуется процессом десорбции кислорода и восстановлением сильноокисленной поверхности графита и высших форм марганца. Присутствие ионов Mn(II) ингибирует процесс окисления графита и уменьшает величину анодного тока (рис. 5, кривая 2).

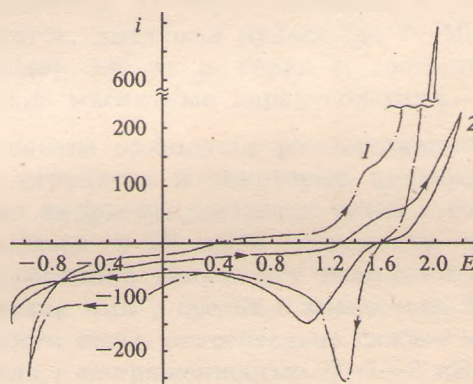


Рис. 5. Циклические вольтамперометрические кривые на графите ПГ-50 в растворе 0.3 м. $\text{KMnO}_4 + 0.55$ м. H_2SO_4 без (1) и в присутствии 0.075 м. Mn(II) (2) при температуре 20°C .

Скорость развертки $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таким образом, из проведенных исследований установлены высокие скорости окисления графита в присутствии Mn(VII) и выявлена лимитирующая стадия процесса. При этом не исключена возможность электрохимического окисления Mn(II) . На графите достигаются высокие скорости электрохимического окисления, в то время как процесс электрохимической регенерации рабочего раствора затруднен ввиду образования плохообратимого MnO_2 .

Список литературы

- [1] Гордеев С.К. // Сверхтвердые материалы. 1979. № 3. С. 27-29.
- [2] Крук В.Б. // Синтетические алмазы. 1975. № 3. С. 13-15.
- [3] Гохштейн Я.П. // Химия твердого топлива. 1969. № 1. С. 89-96.
- [4] Ненинески К. Общая химия. М.: Мир, 1968. 465 с.

- [5] Богатырева Г.П. // Синтетические алмазы. 1974. № 5. С. 19-21.
- [6] Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.
- [7] Бондаренко С.Г., Рыкова А.А., Станюха Г.А., Черныш Н.Г. // Химия твердого топлива. 1988. № 4. С. 141-143.
- [8] Черныш Н.Г., Буряя И.Д. // Химия твердого топлива. 1990. № 1. С. 123-127.
- [9] Никольская И.В., Фадеева Н.Е., Семсинеко К.Н. и др. // ЖОХ. 1989. Т. 59. № 12. С. 2653-2659.
- [10] Чиркина А.П., Наумова Г.В., Машкович Л.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 4. С. 673-674.
- [11] Каменев Ю.Б., Бибикина Н.А., Симонова Т.Г., Русин А.И. // ЖПХ. 1983. Т. 56. № 7. С. 112-116.
- [12] Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
- [13] Standard Potentials in Aqueous Solutions / Eds. A.J. Bard, R.Parsons, J.Jordan. N.Y.: Marcel Dekker, 1987. P. 196.