

5. Залевская Т.Л., Радион Ф.В., Баев А.К. Сорбция свинца (II), ртути (II) и меди (II) биомассой вешенки обыкновенной из растворов бинарных систем // Коорд. хим. — 1998. — 24. №8. — С. 588-591.
6. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Иммуобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. — 1997. — Т.66. №7. — С702-712.

УДК 541.127:541.138.2:661.2:661.666.2.

И.И. Курило, А.А. Черник, И.М. Жарский
(УО БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ МЕТАЛЛОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ И РАБОЧИХ РАСТВОРОВ ОЧИСТКИ АЛМАЗОВ ОТ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА

Электрохимический метод очистки синтетических алмазных порошков, по сравнению с широко используемыми в настоящее время химическими методами, обладает рядом преимуществ, а именно: простотой аппаратного оформления, экологической безопасностью, селективным растворением металлов-катализаторов и неперекристаллизованного графита с возможностью полной регенерации рабочего раствора.

Были проведены электрохимические исследования анодного поведения алмазосодержащих спеков в кислых окислительных и неокислительных средах. Кроме алмазов, спекы содержали неперекристаллизованный графит и металлы-катализаторы: никель и марганец. В качестве рабочих использовали растворы соляной, серной, азотной кислот, а также серно-кислые электролиты, содержащие перманганат калия и оксид хрома (VI).

Электрохимические исследования в солянокислых растворах показали, что процесс анодного растворения реакционных спеков начинается с ионизации металлических составляющих при потенциалах положительнее 0,2 В и, в отличие от растворения чистых металлов, протекает со значительным перенапряжением, что объясняется наличием электрохимически более инертной углеродной фазы. Высокая химическая устойчивость углеродной составляющей спека в этих средах приводит к созданию пористой структуры, и скорость процесса ионизации контролируется стационарной объемной диффузией ионов металлов в порах углеродной матрицы.

Анодная поляризация реакционного спека в растворах серной кислоты характеризуется незначительными скоростями растворения, что объясняется легкостью пассивации металлов-катализаторов и формированием

защитной пленки оксидов и гидроксидов. Кроме того, при накоплении ионов Mn^{2+} наблюдается их окисление до MnO_2 . В сернокислых электролитах наряду с ионизацией металлов-катализаторов протекает процесс интеркалирования графита с образованием межслойных соединений гидросульфата графита типа $C_xHSO_4 \cdot 2H_2SO_4$, увеличивающих степень разбухания, деформацию исследуемых композиций и, следовательно, доступ к внутренним металлосодержащим слоям.

В сернокислых и солянокислых растворах окисление графита практически не наблюдается, что позволяет использовать эти электролиты только для селективного удаления металлов-катализаторов и их извлечения в виде катодных осадков.

Электрохимические исследования поведения реакционных спеков в окислительных средах показали, что углеродные составляющие характеризуются низкой коррозионной устойчивостью, которая еще более снижается при анодной поляризации.

По данным хроновольтамперометрии, в азотнокислых растворах процессы окисления металлов-катализаторов и графита протекают во всей области потенциалов и характеризуются высокими скоростями. Это обстоятельство можно объяснить деполаризующим действием азотистой кислоты, образующейся в процессе химического окисления металлов и при катодном восстановлении HNO_3 . С накоплением HNO_2 возрастает анодная плотность тока, достигая предельного значения, при котором поверхность спека становится пассивной. Однако при увеличении концентрации азотной кислоты значительно интенсифицируется процесс в пассивной области, что обусловлено окислением углерода. Вместе с тем увеличение концентрации азотной кислоты приводит к более интенсивному катодному восстановлению нитрат-анионов до высокотоксичных оксидов азота, что исключает регенерацию электролита и делает использование этого электролита экологически опасным.

Для окисления углеродсодержащих и металлических составляющих с одновременной регенерацией рабочего раствора были исследованы высокообратимые Red-Ox системы на основе Cr^{+6}/Cr^{+3} и Mn^{+7}/Mn^{+2} . Установлено, что в этих электролитах наряду с ионизацией металлов протекают процессы окисления углерода, а также интеркалирования графита с образованием межслойных соединений гидросульфата графита. Установлено, что высокие скорости окисления неалмазных составляющих обусловлены высокой окислительной активностью компонентов электролита и наложением анодного потенциала. На аноде, наряду с электрохимическим окислением металлов и графита, происходит окисление Cr^{3+} до $Cr_2O_7^{2-}$, а Mn^{2+} до MnO_4^- . Таким образом, обеспечивается регенерация рабочего раствора.

Высокие катодные плотности тока позволяют блокировать процесс восстановления ионов-окислителей.

Проведенные исследования позволяют предложить комбинированную технологию электрохимической очистки синтетических алмазных порошков, включающую селективное извлечение металлов-катализаторов в растворах серной или соляной кислот и последующее электрохимическое окисление углеродсодержащих примесей с полной или частичной регенерацией рабочих растворов в электролитах, содержащих ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или MnO_4^- .

Энергозатраты на электрохимическую очистку синтетических алмазных порошков, извлечение металлических примесей и регенерацию рабочих растворов не превышают 5-15 кВт·ч на 1000 карат.

УДК 541.64:668.7

С.В. Костюк, В.П. Лесняк, Л.В. Гапоник, В.П. Мардыкин, Ф.Н. Капуцкий
(НИИ ФХП У БГУ, г.Минск)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНОГО ПОЛИМЕРИЗАТА ИЗ ФРАКЦИИ C_9 КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Нефтяной полимеризат (НП) является аналогом нефтеполимерной олифы и предназначен для применения в качестве пленкообразующего в производстве лакокрасочных материалов (ЛКМ). Покрытия на основе НП имеют хорошую адгезию к стеклу, дереву, металлу и др., устойчивы к воздействию атмосферы. Нефтяной полимеризат может быть использован также в качестве проклеивающего материала в производстве древесностружечных и древесно-волоконистых плит, для пластификации резин, пропитки картона и бумаги. Кроме того, НП является заменителем дефицитных и дорогостоящих продуктов природного и синтетического происхождения (пищевых растительных масел, канифоли, латексов, алкидных, фенол-формальдегидных, инден-кумароновых и других смол), в настоящее время преимущественно импортируемых в республику.

Нефтяной полимеризат обычно синтезируют термической полимеризацией фракции C_9 , побочного продукта производства олефинов (этилена и пропилена), получаемых пиролизом нефти. Недостатком данной технологии является проведение процесса при высоких температурах (220-230 °С) и низкий выход НП (15-40% на фракцию) [1,2].

В последние годы в НИИ ФХП У БГУ разработан процесс получения нефтяного полимеризата катионной олигомеризацией фракции C_9 . В основу данного процесса положена ранее нами разработанная технология по-