

УДК 669.691.5

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

## КИНЕТИКА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В КИСЛЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

Электрохимические технологии переработки промышленных отходов, отработанных материалов являются приоритетными в решении задачи рационального использования имеющихся в республике сырьевых ресурсов. Наряду с утилизацией и обезвреживанием, электрохимические методы позволяют решать проблему экологической безопасности и извлечения цветных и драгоценных металлов в пригодном для дальнейшего использования виде.

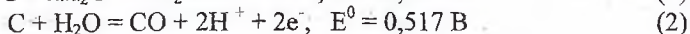
Целью нашей работы явилось изучение кинетических особенностей анодного растворения металл-углеродных спеков синтеза алмазов в кислых окислительных средах. В качестве исходного материала использовали промышленные образцы реакционных спеков с габаритной поверхностью  $1,26 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ , содержащие, % (масс.): алмазов 12–14, никеля 30, марганца 20, остальное – неперекристаллизовавшийся графит.

Хроновольтамперометрические исследования поведения реакционных спеков в азотнокислых растворах показали, что процесс активного анодного растворения металлических составляющих спека наблюдается при потенциалах более 1,12 В, незначительная область пассивации наблюдается при потенциале 1,40 В, после чего металл-углеродная композиция переходит в транспассивное состояние. Исследования показали, что при использовании более концентрированных растворов азотной кислоты скорость анодного растворения в активной области уменьшается. Это обстоятельство можно объяснить деполяризующим действием азотистой кислоты, образующейся в процессе химического окисления металлов-катализаторов и при катодном восстановлении  $\text{HNO}_3$ . С накоплением  $\text{HNO}_2$  возрастает анодная плотность тока, достигая критического значения, при котором поверхность 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 нитрозных газов, что исключает регенерацию и делает использование этого электролита экологически опасным.

С точки зрения промышленной реализации процесса целесообразнее исследовать электрохимическое поведение спеков в сернокислых окислительных средах. Для этого были исследованы высокообратимые окислительно-восстановительные системы на основе  $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$ , в кото-

рых реакции окисления металлов и углерода сопровождаются образованием межслойных соединений.

Процесс химического окисления металл-углеродных композиций с использованием высокообратимой Red-Ox системы  $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$  имеет электрохимическую природу, обусловленную образованием микрогальванических пар. Хроновольтамперометрические исследования показали, что увеличение анодного потенциала более, чем 1,3 В, приводит к резкому возрастанию плотности тока вплоть до области выделения кислорода. Это можно объяснить протеканием процесса интеркалирования графита с образованием межслойных соединений гидросульфата графита типа  $\text{C}_x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ , увеличивающих степень разбухания, деформацию исследуемых композиций и, следовательно, доступ к внутренним металлсодержащим слоям, а также протеканием процессов окисления углерода по реакциям:



Увеличение концентрации серной кислоты приводит к уменьшению анодной поляризации и значительному снижению скоростей растворения металлических составляющих спеков.

На этом участке также возможно протекание процесса окисления ионов  $\text{Cr}^{+3}$ , образующихся в растворе.

В катодной области при потенциалах отрицательнее 1,6 В наблюдаются процессы десорбции кислорода и восстановления окисленной поверхности реакционного спека и бихромат-иона.

Озон, генерируемый в процессе анодного окисления металл-углеродных композиций при высоких анодных потенциалах, выступает, с одной стороны, как катодный деполяризатор, который сдвигает потенциал коррозии в положительную сторону, способствуя пассивации металлов. Но, с другой стороны, озон оказывает весьма существенное влияние на скорость активного растворения металлов. Последнее обусловлено следующими факторами:

- непосредственным участием озона в стадии ионизации металлов;
- электрокаталитическим механизмом действия, включающим стадию окисления низковалентных ионов металла в диффузионном слое раствора;
- подщелачиванием приэлектродного слоя раствора в результате восстановления озона;
- взаимодействием озона с адсорбированным водородом, приводящим к активации поверхности металла.

В соответствии с общепринятыми электрохимическими представлениями, активное растворение ряда металлов протекает через стадию взаимодействия поверхности металла с ионами гидроксидов, образуя-

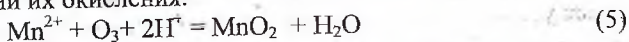
щимися при диссоциативной адсорбции воды. Если стадия ионизации металлов находится в равновесии, то скорость растворения обратно пропорциональна кислотности раствора. Восстановление озона идет с участием ионов водорода, поэтому увеличение концентрации окислителя приводит к появлению диффузионных ограничений по ионам гидроксония и к снижению их концентрации в приэлектродном слое. При достижении критической концентрации,  $\text{H}_3\text{O}^+$  становится равной скорости их подвода к поверхности композиции, величина приэлектродного pH резко увеличивается.

Однако исследования показали, что озон способен ускорять растворение металла даже в случае, если его концентрация значительно меньше критической. Это можно объяснить восстановлением  $\text{O}_3$  в кислотах, которое протекает в две стадии:



В результате на поверхности композиции образуются адсорбированные  $\text{OH}^-$  ионы, которые могут либо участвовать в процессе растворения, либо нейтрализоваться. Необходимо отметить, что анодно-активными частицами, образующимися при восстановлении озона в сернокислых растворах, также выступают и хемосорбированные анионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ .

Исследования показали, при анодном растворении металлических составляющих спека происходит образование анионов промежуточной валентности ( $\text{Mn}^{2+}$ ). При наличии в растворе озона возможно протекание химической реакции их окисления:



В результате реакции концентрация кислородсодержащего окислителя в диффузионном слое раствора уменьшается, и при определенных условиях озон вообще не достигает поверхности образца. Однако реакция вызывает подщелачивание приэлектродного слоя раствора, что приводит к ускорению реакции ионизации металлов.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить кинетические особенности химического и электрохимического поведения реакционных спеков синтеза алмазов в кислых окислительных средах, позволили установить характер изменения скорости окисления, определяемый селективным растворением компонентов, изменением во времени степени развития поверхности, фазового состава и кристаллохимической структуры исследуемых композиций. Было установлено влияние природы и концентрации окислителя на скорость химического и электрохимического окисления металл- и углеродсодержащих компонентов спеков, а также на возможность образования, устойчивость различных валентных форм металлов и вероятность изменения их агрегатного состояния.