

**УСТОЙЧИВОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ
ПРОДУКТОВ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ Fe-Cu-Sn
В КИСЛЫХ СРЕДАХ**

Изучение процессов анодного растворения металлов и сплавов является важной теоретической основой для разработки высокоэффективных ресурсосберегающих технологий очистки сверхтвердых материалов и фуллеренов от металлических примесей, вскрытия углеродных нанотрубок, переработки лома и отходов инструментального производства. Электрохимические методы позволяют не только утилизировать, но извлекать металлические компоненты в виде катодных осадков и химических соединений, пригодных для дальнейшего использования.

В работе исследованы процессы анодного растворения сплавов на основе железа (Fe – 60%, Cu – 32%, Sn – 8%) в сульфатных и сульфитно-хлоридных кислых растворах и изучено влияние состава электролита на устойчивость различных валентных форм продуктов анодного растворения.

Проведенные исследования позволили установить, что в сернокислых растворах для Fe-Cu-Sn композиций характерно селективное растворение компонентов. Процесс ионизации электроотрицательной составляющей сплава протекает в области потенциалов от $-0,10$ до $0,02$ В. Электрохимическое окисление железа протекает в три стадии при участии трех электронов с замедленной стадией отщепления первого электрона и включает ряд предшествующих химических стадий с участием анионов [1]. Анодное растворение бронзы протекает в области потенциалов $0,28-0,40$ В равномерно по двум механизмам: двухстадийно при участии двух электронов с лимитирующей стадией отщепления первого электрона; и в одну стадию при участии одного электрона с образованием ионов промежуточной валентности.

Отклонение от тафелевской зависимости, наблюдаемое при потенциалах $0,02$ и $0,40$ В, объясняется тем, что наряду с процессом активного растворения металлов начинает образовываться пассивный слой. При потенциалах $0,36-1,50$ В электрод находится в пассивном состоянии. Данные рентгенофазового анализа показали, что в состав фазовых пассивационных пленок входят электролит CuSn, оксиды, гидроксиды, соли железа и меди: FeO, Fe₃O₄, FeOOH, FeSO₄, Cu₂O, CuSO₄, CuO. При потенциалах положительнее $1,5$ В наблюдается область транспассивации.

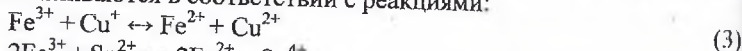
Образующиеся в процессе анодного растворения ионы Fe^{3+} в сернокислых растворах неустойчивы и вступают в реакцию диспропорционирования (РДП):



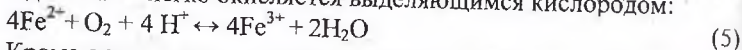
Термодинамическая константа равновесия этой реакции, рассчитанная на основе значений стандартных потенциалов соответствующих электрохимических полуреакций составляет:

$$K_{РДП} = a^3(Fe^{2+})/a^2(Fe^{3+}) = 3,40 \cdot 10^{20} \quad (2)$$

Расчетная активность ионов Fe^{3+} равна $5,42 \cdot 10^{-11}$ и $1,71 \cdot 10^{-12}$ моль/л при $a(Fe^{2+}) = 1,0$ и $0,1$ моль/л соответственно. Однако равновесная концентрация ионов Fe^{3+} отличается от расчетной из-за протекающих конкурирующих реакций. С одной стороны, ионы Fe^{3+} являются достаточно сильными окислителями ($E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771$ В) и восстанавливаются в соответствии с реакциями:

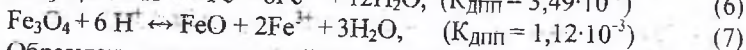
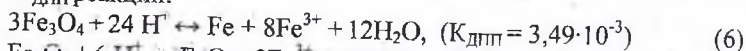


Однако Fe^{2+} легко окисляется выделяющимся кислородом:

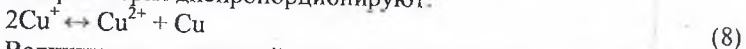


Кроме того, экспериментально установлено, что подщелачивание в прикатодной области значительно увеличивает степень гидролиза солей железа и приводит к образованию в объеме раствора коллоидного осадка основных солей и гидроксида $Fe(III)$, что также существенно влияет на состояние равновесия в системе $Fe-Fe^{2+}-Fe^{3+}$.

Образующийся в процессе анодного растворения FeO не очень устойчив в этих средах о чем свидетельствует достаточно высокое значение константы реакции диспропорционирования (ДДП) для системы $Fe-FeO-Fe^{3+}$ ($K_{ДДП} = 0,52$). Оксид $Fe(III)$ легко восстанавливается до Fe_3O_4 . О стабильности последнего свидетельствуют низкие значения $K_{ДДП}$ реакций:



Образующиеся при стадийном окислении меди ионы Cu^+ в сернокислых растворах диспропорционируют:



Величина рассчитанной термодинамической константы равновесия этой реакции свидетельствует о том, что равновесие смещено вправо, и составляет:

$$K_{ДДП} = a^2(Cu^+)/a(Cu^{2+}) = 1,73 \cdot 10^6 \quad (9)$$

Расчетная активность ионов Cu^+ равна $7,6 \cdot 10^{-4}$ и $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л при $a(Cu^{2+}) = 1,0$ и $0,1$ моль/л соответственно. Очевидно, что при сни-

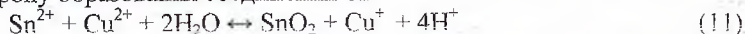
жении $a(\text{Cu}^{2+})$ на порядок активность ионов Cu^+ уменьшается в 2–3 раза.

Положение равновесия реакции (8) сильно зависит от условий в которых она протекает. Так, с увеличением температуры ввиду экзотермичности реакции равновесие сдвигается в сторону образования одновалентных ионов меди. При изменении концентрации серной кислоты с 0,05 до 2,04 моль/л концентрация Cu^+ изменяется незначительно (с $2,01 \cdot 10^{-3}$ до $1,95 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 55°C). Однако образование катионных комплексов с NH_3 ($K_{\text{РПП}} = 73,18$) и анионных комплексов с ионами хлора ($K_{\text{РПП}} = 6,26 \cdot 10^6$) стабилизирует одновалентное состояние и смещает равновесие реакции РПП вправо.

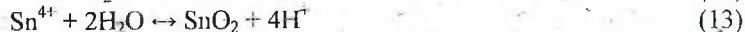
Высокие значения констант РПП в системах $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ и $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ свидетельствуют о том, что в процессе анодного растворения бронзы на поверхности электрода формируется малорастворимый оксид Cu(I) , что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Значения констант реакций ДПП и РПП для системы $\text{Sn}^0-\text{Sn}^{2+}-\text{Sn}^{4+}$ свидетельствуют о том, что равновесие смещено в сторону образования Sn(II) :



Однако с увеличением содержания ионов Cu^{2+} в растворе, ввиду их высокой окислительной способности, равновесие будет смещаться в сторону образования соединений Sn^{4+} :



Образующиеся при электрохимическом растворении олова соли Sn(II) и Sn(IV) гидролизуются, образуя основные малорастворимые соли и SnO_2 , частично выпадающие в шлам:



О стабильности в этих растворах SnO_2 свидетельствуют также высокие значения констант реакций ДПП для равновесной системы $\text{Sn}-\text{Sn}^{+2}-\text{SnO}_2$ ($3,1 \cdot 10^{21}$). Полученные результаты подтверждаются экспериментальными данными. Установлено, что в процессе анодного растворения сплава в данных средах в объеме раствора наблюдается образование коллоидного осадка β -оловянной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курило И.И., Жарский И.М. Особенности анодного растворения Fe-Cu-Sn сплавов// Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. Вып. XIII. – Мн., 2005. С.63–67.