

Следует отметить, что современные технологии обеспечивают получение гидридов металлов IV группы состава  $MeH_2$  [4]. Промышленные гидриды имеют в своем составе не более 1.80 - 1.85 атомов водорода. В то же время, теоретические и экспериментальные исследования показывают, что содержание водорода в бинарных гидридах металлов IV группы может быть значительно выше, чем  $MeH_2$ . Масс-спектрометрические исследования гидрида брутто-состава  $TiH_{2.34}$  показало наличие в его составе частиц  $TiH_3$ .

В Институте проблем материаловедения НАН Украины впервые разработаны принципиальные основы новой технологии активации и насыщения материалов газами. Подход с использованием новых технологических приемов оправдал себя при изучении процесса взаимодействия водорода с переходными металлами IV группы, где удалось получить гидрид титана с аномально высоким содержанием водорода. В результате чего получены качественно новые материалы, особенности которых заключаются в следующем:

– получены гидриды титана с аномально высоким содержанием водорода соответствующие формулам:  $TiH_{2.31+2.34}$ . Состав гидридов, полученных по существующей технологии, соответствует формулам  $TiH_{1.81+1.86}$ ;

– термостойкость гидридов с повышенным содержанием водорода на 200-300° выше по сравнению с традиционными гидридами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андриевский Р. А. Материаловедение гидридов. М. : Металлургия, 1986.-130с.
2. Михеева В. И. Гидриды переходных металлов. - М. : Издательство академии наук СССР, 1960. - 212с.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М. : Химия, 1989. 448 с.
4. Устинов В. С., Олесов Ю. Г, Дрозденко В. А., Антипин Л. Н. Порошковая металлургия титана. - М. : Металлургия, 1981.-247с.

УДК 666.1: 621.9.025.7.004.8

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

### **УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОДУКТОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Co-Cu-Sn В КИСЛЫХ СРЕДАХ**

Проблемы защиты окружающей среды и рационального использования имеющихся в республике сырьевых ресурсов выдвигают на первый план задачу разработки высокоэффективных технологий переработки технологических отходов, в том числе и металлосодержа-

щего лома инструментального производства. Применение для этих целей электрохимических методов позволяет не только утилизировать отходы, но также извлекать цветные металлы и сверхтвердые материалы в пригодном для повторного использования виде.

Кинетика и механизм анодного растворения полиметаллических композиций зависят не только от их состава, структуры, степени дефектности поверхности, но также и от ее электронных свойств, обуславливающих адсорбционные и каталитические свойства металлов, особенности их поведения на границе раздела с раствором электролита. Также важную роль при этом играют физико-химические свойства электролита, его адсорбционная и комплексообразующая способность, наличие всякого рода взаимодействий в растворе.

В работе исследованы процессы анодного растворения сплава Co-Cu-Sn (Co - 87,7%, Cu - 10,8%, Sn - 1,5%), который широко используется в промышленности для изготовления алмазно-абразивного и режущего инструмента, в сульфатных и сульфатно-хлоридных кислых растворах, изучено влияние состава электролита на устойчивость различных валентных форм продуктов анодного растворения.

Проведенные вольтамперометрические исследования позволили установить, что в сернокислых растворах для Co-Cu-Sn композиций характерно селективное растворение компонентов. Процесс активного растворения кобальтовой матрицы наблюдается в области потенциалов 0,04-0,34 В. В области потенциалов, близких к равновесному, электрохимическое окисление кобальта протекает в три стадии при участии трех электронов с замедленной стадией отщепления первого электрона и включает ряд предшествующих химических стадий с участием анионов. При смещении потенциала в положительную область протекает одностадийный одноэлектронный процесс, соответствующий, вероятно, окислению ионов промежуточной валентности.

Анодное растворение бронзы протекает равномерно в области потенциалов 0,28-0,40 В 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.

- При потенциале  $E = 0,34$  В наблюдается отклонение от тафельской зависимости, которое объясняется тем, что наряду с процессом активного растворения металлов начинает образовываться пассивный слой. При потенциале  $E = 0,42-0,43$  В скорость активного анодного процесса становится равной скорости процесса образования защитной пленки и достигается ток пассивации  $i = 35-36$  А/дм. При потенциалах 0,64-1,28 В электрод находится в пассивном состоянии. Данные

рентгенофазового анализа показали, что в состав фазовых пассивных пленок входят эвтектоид  $\text{CuSn}$ , оксиды, гидроксиды, соли кобальта и меди:  $\text{Co}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoOOH}$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSO}_4$ . При потенциалах положительнее 1,28 В наблюдается область транспассивации.

Образующиеся в процессе анодного растворения ионы  $\text{Co}^{3+}$  ввиду высоких окислительных свойств очень неустойчивы. Для равновесной системы  $\text{Co}-\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{3+}$  равновесие реакции репропорционирования (РПП) практически нацело смещено вправо:

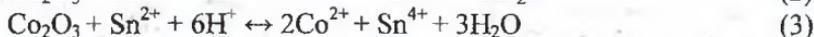


Об этом свидетельствует величина рассчитанной термодинамической константы равновесия  $K_{\text{РПП}} = 2,18 \cdot 10^{35}$ .

Расчет активных концентраций ионов низшей валентности показал, что при  $a(\text{Co}^{2+}) = 1,0$  и  $0,1$  М активность  $\text{Co}^{3+}$  составляет  $2,14 \cdot 10^{-18}$  и  $6,77 \cdot 10^{-20}$  М соответственно. Таким образом, снижение  $a(\text{Co}^{2+})$  на порядок активность ионов  $\text{Co}^{3+}$  уменьшается в 31,6 раз.

Образование катионных комплексов с аммиаком в системе  $\text{Co}-\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}-\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  хоть и увеличивает на несколько порядков величину рассчитанной термодинамической константы равновесия реакции диспропорционирования (ДПП)  $K_{\text{ДПП}}$ , однако не приводит к значительной стабилизации трехвалентного состояния кобальта. Наибольшей устойчивостью в этих средах обладают аквакомплексы  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  ( $K_{\text{РПП}} = 0,22$ ).

Образующиеся на поверхности электрода в процессе растворения кобальтсодержащих композиций оксиды кобальта также неустойчивы и постепенно репропорционируют, а также восстанавливаются ионами  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и выделяющимся водородом до  $\text{Co}(\text{II})$ :



Образующиеся при стадийном окислении меди ионы  $\text{Cu}^+$  в сернокислых растворах диспропорционируют:



Равновесие этой реакции смещено вправо ( $K_{\text{ДПП}} = 1,73 \cdot 10^6$ ).

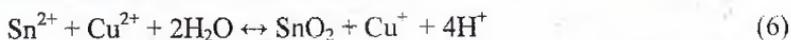
Существенное влияние на константу равновесия реакции (5) в некомплексообразующих средах оказывает активность воды. Уменьшение ее в системе  $\text{Cu}^0 - \text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$  за счет повышения концентрации фонового электролита, приводит к значительному сдвигу положения равновесия реакции ДПП в сторону образования ионов  $\text{Cu}^+$ , что связано, по-видимому, с явлением гидратации. При изменении concentra-

пии серной кислоты с 0,05 до 2,04 моль/л концентрация  $\text{Cu}^+$  изменяется незначительно. Однако образование катионных комплексов с  $\text{NH}_3$  ( $K_{\text{РПП}} = 73,18$ ) и анионных комплексов с ионами хлора ( $K_{\text{РПП}} = 6,26 \cdot 10^6$ ) стабилизирует одновалентное состояние и смещает равновесие реакции ДПП влево. С увеличением температуры ввиду экзотермичности реакции (5) равновесие сдвигается в сторону образования одновалентных ионов меди.

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  $\text{Cu(I)}$ , 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  $\text{Sn(II)}$ .

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



О стабильности в этих растворах  $\text{SnO}_2$  свидетельствуют высокие значения констант реакций ДПП для равновесной системы  $\text{Sn}-\text{Sn}^{2+}-\text{SnO}_2$  ( $K_{\text{ДПП}} = 3,1 \cdot 10^{21}$ ).

Полученные в результате анодного окисления сплава соли  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  в растворе гидролизуются с образованием основных солей и  $\text{SnO}_2$ , частично выпадающих в шлам. Подщелачивание в прикатодной области значительно интенсифицирует процессы гидролиза и приводит к образованию ультрадисперсной взвеси гидроксидов, что способствует значительной пассивации анода и включению этих частиц в катодный осадок.

УДК 66.02

И. А. Лютаревич, В. А. Марков, А. И. Вилькоцкий (БГТУ, г. Минск)

### **ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МАССООБМЕНА В РОТОРНОМ АППАРАТЕ**

Для абсорбционной очистки газовых потоков наибольшее распространение получили колонные аппараты. Повышение их производительности решается, как правило, путем увеличения габаритных размеров, что в свою очередь приводит к росту затрат, как капитальных, так и текущих, на процесс очистки.