

Границы оплавления покрытия были определены в интервале температур 100–900°C с шагом подъема температуры 100°C и изотермической выдержкой при каждой фиксированной температуре в течение 5 мин. Рентгенофазовые исследования гелей проведены на дифрактометре Д-500 с позиционно-чувствительным счетчиком, фирма «Siemens», ФРГ.

Рентгенофазовый анализ поверхности покрытий при использовании гелей состава № 2015 показал, что в процессе подъема температуры от 100 до 600°C в материале геля наблюдалось присутствие ярко выраженной фазы (рефлексы 9, 29, 38, 47°), идентификация которой ввиду многокомпонентности состава была затруднительна (рис. 2). При 700°C интенсивность рефлексов резко снижалась, и материал покрытия характеризовали как рентгеноаморфный. В интервале 750–50°C визуально наблюдалось оплавление покрытия. Окончательно для формирования эмалеподобного покрытия был выбран режим обжига при температуре 850°C в течение около 2 мин при использовании гелевой шихтовой массы, прогретой в режиме 60°C, 5 ч, 500°C, 1 ч. Толщина формируемого покрытия в зависимости от соотношения количества сухого вещества и воды в шликере составила от нескольких до 50–70 мкм. Эмалеподобное покрытие состава № 2015 выдерживало кипячение в растворах кислот HCl, HF концентрированных и разных степеней разбавления и растворах щелочей без внешних признаков разрушения. В покрытие хорошо вжигались неорганические красители при 500°C, сохранявшие интенсивную окраску. Улучшению сцепления эмалеподобного покрытия с металлической поверхностью способствовала специальная подготовка поверхности, включающая предварительное обезжиривающее окисление, травление и нанесение подслоя никеля толщиной 0.5–1 мкм методом химического восстановления [5].

Выводы

1. При формировании эмалеподобных покрытий из шихтовой массы на основе гелей, полученных по золь-гель технологии, необходимо проведение предварительной термической обработки гелевой шихтовой массы.
2. Данные ДТА позволяют оптимизировать температурно-временные условия предварительной сушки гелей, обеспечивающей дегидратацию, удаление растворителей с одновременным усилением деструктивных процессов и переводом материала геля в более стабильное состояние. Условием, достаточным для проведения предварительной термообработки гелей, можно считать двухступенчатую сушку в режиме 60°C, 5 ч, 500°C, 1 ч.
3. Данные РФА отражают наличие в материале покрытия кристаллической фазы вплоть до 700°C с переходом в рентгеноаморфное состояние после 700°C.
4. Формирование эмалеподобного покрытия на металлической поверхности осуществляли из гелевой шихтовой массы при 850°C в течение 2–5 мин.

Список литературы

- [1] Петцольд А. Эмаль. М.: Metallurgizdat, 1961. 298 с.
- [2] Варгин В.В. Эмалирование металлических изделий. Л.: Машиностроение, 1972. 356 с.
- [3] Chepik L. Ph. // Proc. of the 3rd Conf. Eur. Soc. of Glass Sci. and Technol. Würzburg, Germany, May 22–24. 1955. P. 386–391.
- [4] Чепик Л.Ф., Мащенко Т.С., Трошина Е.П. // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 11. С. 1910–1912.
- [5] Борисенко А.И., Гусева И.В. Получение композиционных покрытий методом химического осаждения. Л.: Наука, 1979. 54 с.

УДК 541.127:661.2:661.666.2

ОЧИСТКА СИНТЕТИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ОТ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ОКСИДА ХРОМА(VI)

© А.А.Черник, И.М.Жарский

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступило в Редакцию 15 января 1996 г.; после исправления в августе 1997 г.

С целью очистки синтезированных синтетических алмазных микропорошков от углеродсодержащих примесей изучена кинетика процесса окисления порошка графита марки ПГ-50 в сернокислых растворах оксида хрома(VI).

Возрастающее применение в промышленности находят синтетические алмазные микропорошки: при изготовлении абразивных материалов, режущего инструмента, в виде присадок при производстве резинотехнических изделий.

Основным промышленным способом получения таких микропорошков является синтез взрывом из графит- и металлосодержащей шихты [1]. Следовательно, возникает проблема извлечения синтезированных алмазов из реакционной смеси. Наиболее экологически опасной является стадия очистки от углеродсодержащих примесей. Характеристика существующих методов очистки дана в работах [2, 3]. В работе [4] показано, что применение жидкофазных систем на основе Cr(VI) представляет наибольший интерес. Такая система может быть полностью регенерирована, что предотвратит сброс вредных веществ в окружающую среду.

С целью организации регенеративного цикла и создания малоотходной экологически безопасной технологии очистки синтетических дисперсных алмазов от углеродсодержащих примесей и для окислительного интеркалирования графита была исследована кинетика окисления графитовой шихты с использованием в качестве окислителя Cr(VI).

Экспериментальная часть

Углеродсодержащие примеси состоят из неструктурированных углеродных кластеров, не связанных друг с другом, с высокой дисперсностью и различным типом высокодефективной структуры. Поэтому в качестве исходного материала был использован порошок электродного графита марки ПГ-50, соответствующего наиболее устойчивой фракции углеродных примесей. Размер зерна графита 30–100 мкм. Количество окисленного графита определяли титриметрически по изменению концентрации Cr(VI) в рабочем растворе [5]. Температуру поддерживали с помощью термостата УТУ-2/77 с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Для расчета констант скорости окисления графита снимали кинетические кривые окисления при температурах 20, 40, 60, 85°C для различных составов рабочих растворов. Использовали реактивы квалификации х.ч.

На рис. 1–3 представлены зависимости изменения скорости от различных факторов в процессе реакции окисления. Наличие на кинетических кривых трех участков, по всей видимости, связано с одновременным протеканием двух параллельных процессов: интеркаляции и окисления графита. Это соответствует данным, представленным в ряде работ [3,6,7]. По данным работы [8], при использовании частиц с размером зерна менее 50 мкм преимущественно протекает реакция окисления графита до CO_2 ввиду наличия

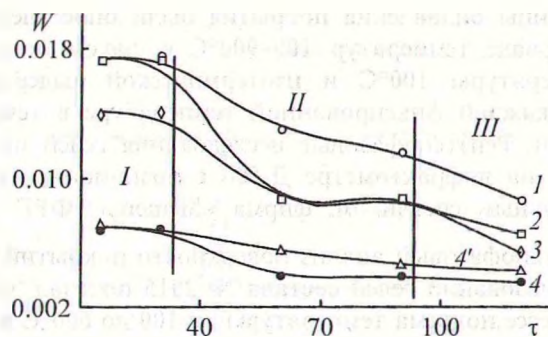


Рис. 1. Кинетические кривые окисления графитового порошка при 20°C . W – скорость реакции ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$), τ – время (мин); то же для рис. 2, 3. Соотношение фаз графит (г):раствор (мл) = 1:17; то же для рис. 2. Концентрация CrO_3 ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$): 1 – 7.5; 2 – 5; 3 – 3.5; 4, 4' – 1.8; 4' – перемешивание.

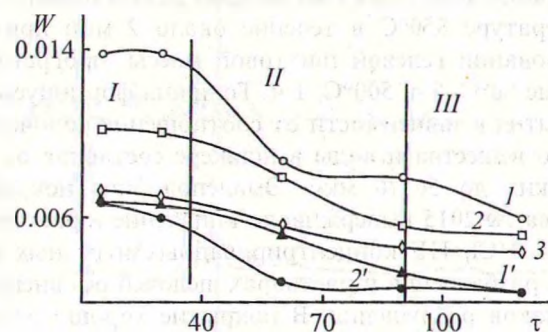
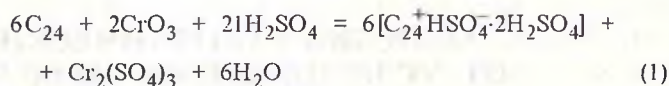
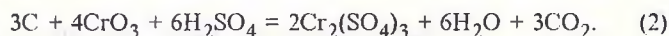


Рис. 2. Влияние концентрации серной кислоты на кинетику окисления графитовой шихты в 1.8 м. растворе CrO_3 . Температура ($^\circ\text{C}$): 1', 2' – 20; 1–3 – 85. Концентрация H_2SO_4 ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$): 1, 1' – 4; 2, 2' – 2.

большого количества дефектов в кристалле. Участок I кинетических кривых характеризуется более высокой скоростью взаимодействия графитового порошка с окислителем. Это в большей степени свидетельствует об окончании процесса интеркалирования графитовых кластеров с размером зерна более 50 мкм, протекающего по реакции

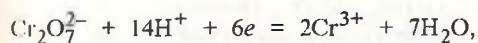


совместно с процессом окисления зерен фракции менее 50 мкм



Для участков II и III кривых характерно собственно окисление графита всех фракций.

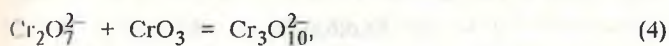
Окислительная способность дихромат-иона является функцией окислительно-восстановительного потенциала реакции



$$E = 1.33 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (3)$$

Таким образом, процесс окисления следует проводить при повышенной температуре в сильноокислом растворе с высокой концентрацией оксида хрома(VI).

На рис. 1 показана зависимость скорости окислительного процесса от содержания в рабочем растворе CrO_3 при 20°C. Увеличение концентрации оксида хрома(VI) с 1.8 до 7.5 моль·л⁻¹ приводит к повышению скорости процесса более чем в 2 раза, что является следствием возрастания окислительно-восстановительного потенциала. Как следует из рис. 2, кривые 1', 2', присутствие в рабочем растворе серной кислоты замедляет скорость окисления при комнатной температуре. Это, вероятнее всего, связано с полимеризацией ионов



что ведет к изменению окислительных свойств $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Кинетические кривые, полученные при повышенных температурах (рис. 2, кривые 1-3), свидетельствуют о более интенсивном взаимодействии графитового порошка с CrO_3 . При этом максимальная скорость взаимодействия достигается при увеличении содержания серной кислоты и температуры выше 60°C (кривые 1, 2). Подобная зависимость установлена в работах [3, 6].

Как следует из рис. 1, на участке I кинетической кривой при температуре 20°C перемешивание не влияет на скорость реакции. Такой ход кривой, вероятно, свидетельствует о преобладающем интеркалировании на участке I, поскольку этот процесс протекает в глубине зерна и, следовательно, не существует диффузионных ограничений на поверхности. При отсутствии перемешивания кривая скорости на участках II и III снижается быстрее. Это свидетельствует о том, что процесс более глубокого окисления контролируется стадией диффузии вследствие протекания этого процесса на поверхности. Отсутствие влияния перемешивания на скорость процесса при повышенной температуре (кинетические зависимости идентичны) говорит о протекании реакции в кинетической области. Подобные результаты получены при окислении углеродсодержащей шихты в сернокислых растворах перманганата калия [3, 7].

При повышенных температурах в начальный период времени (до 30 мин) при преимущественном протекании реакции окисления графита [8] наблюдается

плато постоянной скорости окисления. Далее скорость окисления уменьшается со временем. Это, по всей видимости, связано с вытеснением рабочего раствора из пор образовавшимся в процессе реакции CO_2 и протекании окисления только на поверхности. Кроме того, образуются ионы Cr^{3+} , которые приводят к уменьшению окислительно-восстановительного потенциала и ингибируют процесс окисления. Предполагается, что поддержание концентрации Cr^{3+} на постоянном уровне, например, путем непрерывной электрохимической коррекции раствора позволит в значительной мере интенсифицировать процесс.

Зависимость скорости процесса окисления графитового порошка от соотношения фаз представлена на рис. 3. Чем больше содержание графитовой шихты в растворе, тем выше интегральная скорость окисления. Следовательно, реакция окисления графита в сернокислых растворах оксида хрома(VI) протекает на поверхности графитовых зерен, на что неоднократно было указано в работах [8, 9].

Полученные экспериментальные данные линейризуются в координатах $\ln(C_0/C_t) - t$. Это позволяет сделать вывод, что реакция окисления графитового порошка описывается уравнением первого порядка по CrO_3

$$W_r = kC_i,$$

где W_r - скорость реакции (моль-экв·л⁻¹·мин⁻¹), k - константа скорости (мин⁻¹), C_i - текущая концентрация CrO_3 (моль-экв·л⁻¹).

Значения констант скорости для различных условий представлены в таблице.

С технологической точки зрения, представляет интерес сравнить влияние различных факторов на удельное количество окисленной графитовой шихты, а не на интегральное значение скорости (см. таблицу). Как следует из полученных данных, количество окисленного графита увеличивается с ростом concentra-

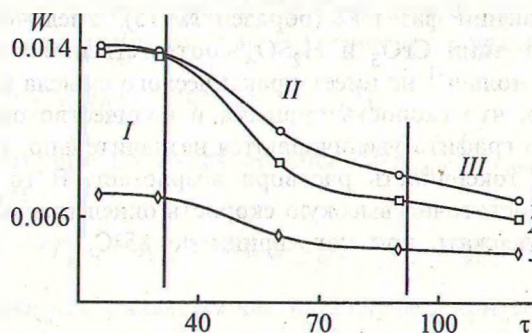


Рис. 3. Кинетические кривые окисления графитового порошка при 85°C в 1.8 м. растворе CrO_3 + 4 м. раствор H_2SO_4 .

Соотношение фаз графит (г):раствор (мл): 1 - 1:8, 2 - 1:17, 3 - 1:50.

Результаты определения константы скорости реакции k и количества окисленного графита ΔM

№ образца	Состав раствора, моль·л ⁻¹		t , °C	Отношение т:ж	$k \cdot 10^{-1}$, мин ⁻¹	ΔM , мас%
	CrO ₃	H ₂ SO ₄				
1	7.5	0	20	1:17	4.49	5.19
2	5.0	0	20	1:17	4.72	4.01
3	3.5	0	20	1:17	5.88	3.12
4	1.8	0	20	1:17	6.87	2.07
5	1.8	2	20	1:17	5.97	1.56
6	1.8	4	20	1:17	4.33	1.58
7	1.8	4	60	1:17	7.34	2.8
8	1.8	0	85	1:17	9	2.62
9	1.8	2	85	1:17	11.51	3.2
10	1.8	4	85	1:8	9	2.08
11	1.8	4	85	1:17	13.73	3.63
12	1.8	4	85	1:50	16.03	7.83
13	3.5	0	85	1:17	7.23	4.22
14	3.5	2	85	1:17	10.12	6.71
15	3.5	4	85	1:17	13.52	7.3

ции оксида хрома(VI), в то время как величина константы скорости падает. Увеличение содержания H₂SO₄ при повышении температуры и соотношения фаз приводит к росту константы скорости и количества окисленного графита. Меньшие значения константы скорости, а также удельного количества окисленной графитовой пихты при соотношении фаз 1:8 по сравнению с 1:50 указывают на то, что в этом случае в системе скорость окисления на начальном этапе выше и накопление Cr³⁺ протекает быстрее. Это в дальнейшем приводит к торможению процесса за счет обеднения раствора оксидом хрома(VI) и увеличения содержания ионов Cr³⁺. Таким образом, температура и содержание H₂SO₄ являются интенсивными параметрами для возрастания скорости процесса окисления, тогда как соотношение фаз и содержание в растворе CrO₃ – экстенсивными.

Максимальное количество графита окисляется при соотношении фаз т:ж=1:50. В то же время подобное количество окисленного графита наблюдается при соотношении фаз 1:17 (образец № 15). Увеличение концентрации CrO₃ и H₂SO₄ соответственно более 3.5 и 4 моль·л⁻¹ не имеет практического смысла ввиду того, что скорость процесса и количество окисленного графита увеличиваются незначительно, тогда как токсичность раствора возрастает. В то же время достаточно высокую скорость окисления можно поддержать при нагревании до 85°C.

Выводы

На основании проведенных исследований химического разложения графитового порошка в сернокислых растворах оксида(VI) отмечены его высокие скорости окисления. Высказаны предположения о замедленной стадии диффузии при комнатной температуре и протекании процесса в кинетической области при нагревании.

Список литературы

- [1] Сакович Т.В., Брыляков П.М., Губаревич В.Д. и др. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1990. Т. 35. № 5. С. 600–602.
- [2] Крук В.Б. // Синтетические алмазы. 1975. № 3. С. 13–15.
- [3] Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. // ЖПХ. 1995. Т. 68. № 10. С. 1620–1624.
- [4] Богатырева Г.П. // Синтетические алмазы. 1974. № 5. С. 19–21.
- [5] Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.
- [6] Бондаренко С.Г., Рыкова А.А., Станюха Г.А., Черныш Н.Г. // ХТТ. 1988. № 4. С. 141–143.
- [7] Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. // Тр. БГТУ. Сер. III. 1994. С. 25–30.
- [8] Черныш Н.Г., Бурая И.Д. // ХТТ. 1990. № 1. С. 123–127.
- [9] Пресс М.Д., Севастьянова Н.А., Юрковский И.М. // ХТТ. 1990. № 1. С. 128–131.