

І.Ю. ЄРМОЛЕНКО, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ "ХПІ"

КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВУ ВК8 У ЛУЖНОМУ ДИФОСФАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Методом лінійної вольтамперометрії досліджено анодну поведінку вольфраму, кобальту та псевдосплаву ВК8 у лужному електроліті за присутності калію дифосфату. Встановлено кінетичні закономірності, стадійність та механізм процесу у розчинах з варійованим вмістом ліганду.

Ключові слова: анодна поведінка, дифосфат, вольфрам, кінетика, ліганд, лужний електроліт, псевдосплав.

Вступ. Останнім часом пильну увагу дослідників привертають електрохімічні методи переробки твердих сплавів, зокрема псевдосплавів марки ВК, оскільки дозволяють здійснити селективне розділення компонентів сплаву при низьких витратах енергії та використанні досить нескладного серійного обладнання. Відомо, що наявність у складі псевдосплавів одночасно карбиду вольфраму і кобальту, зумовлюють схильність цих матеріалів до пасивації, що значно ускладнює їх переробку. Застосування кислот, окиснювачів і депасиваторів, зокрема хлоридів, є корозійно та екологічно небезпечним.

На нашу думку, вирішення питання інтенсифікації процесу можливо шляхом введення до електроліту нетоксичних дифосфат-іонів, які у лужному середовищі існують переважно у депротонованій формі $P_2O_7^{4-}$ [1]. Підвищений рівень рН (> 9) розчину підтримується внаслідок гідролізу дифосфату і створює умови для розчинення вольфраму, окиснення якого у лужному середовищі відбувається з утворенням оксоаніонів. Крім цього, дифосфат-іони є спорідненими до кобальту лігандами ($pK [CoP_2O_7]^{2-} = 6,1$). Підґрунтям для оптимізації складу електроліту і режимів електролізу є визначення кінетичних закономірностей і механізму електрохімічного окиснення псевдосплаву ВК8 у лужному електроліті за присутності калію дифосфату. Мета роботи полягає саме у визначенні особливостей анодного процесу окиснення ВК8 у розчинах дифосфатів.

Методика експерименту. Дослідження анодних процесів проводили на спеціально виготовлених електродах з робочою поверхнею вольфраму – $0,1 \text{ см}^2$, кобальту – $0,9 \text{ см}^2$ і сплаву ВК8 – $0,4 \text{ см}^2$. Як робочий використовували розчин калію дифосфату варійованої концентрації ($0,1 \dots 0,01 \text{ моль/дм}^3$) на

© І.Ю. Єрмоленко, 2014

фоні 1М Na₂SO₄. Величину рН корегували додаванням натрію гідроксиду. Дослідження проводили у скляній комірці за трьохелектродною схемою з використанням хлоридсрібного електроду порівняння ЕВ-1М1. Як допоміжний використовували платиновий сітчастий електрод.

Потенціометричні вимірювання проводили із застосуванням потенціостату ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. Швидкість розгортки потенціалу варіювали в інтервалі $2 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Реєстрацію вихідних параметрів проводили за спеціально розробленою програмою "Поляризація" на ЕОМ. Елементний склад визначали рентгенівським флуоресцентним методом з використанням портативного рентгенівського універсального технічного спектрометра «Спрут».

Результати та їх обговорення. Грунтовна інтерпретація процесу потребує насамперед дослідження анодної поведінки окремих складових псевдосплаву. Відомо, що домінуючою складовою псевдосплаву ВК8 є вольфрам карбід, але окиснення карбону у лужному середовищі відбувається без ускладнень [2], тому увагу зосередимо на електрохімічній поведінці вольфраму і кобальту, які саме і відповідають за пасивацію аноду. Анодні поляризаційні залежності, одержані при поляризації вольфраму у розчині калію дифосфату, мають класичну форму, яка відбиває перехід від активного розчинення металу в діапазоні потенціалів $-0,1 \dots +0,6$ В до активно-пасивного стану в межах $+0,6 \dots +0,9$ В і наступну пасивацію (рис. 1).

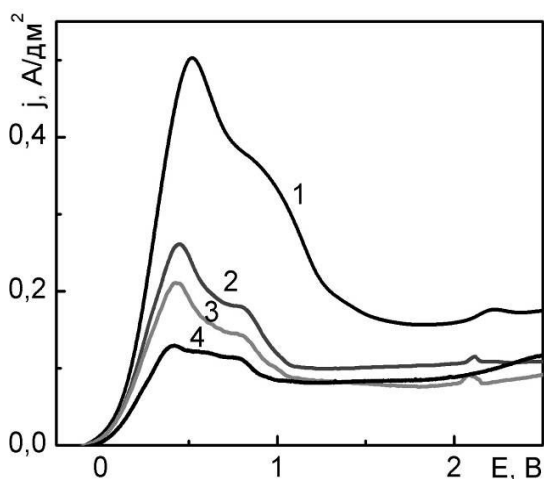
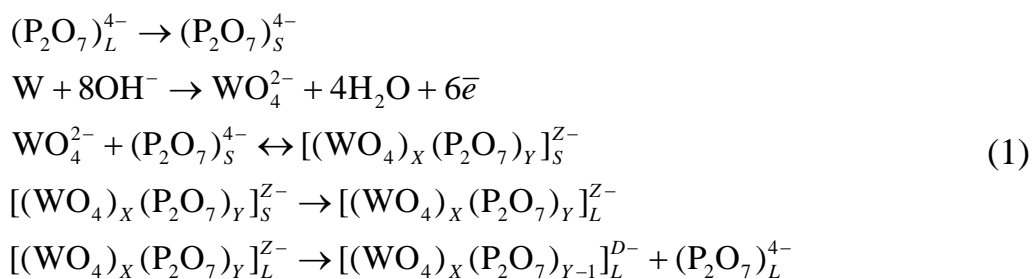


Рис. 1 – Анодні поляризаційні залежності вольфраму у розчині 1 моль/дм³ Na₂SO₄, 0,05 моль/дм³ K₄P₂O₇; швидкість розгортки потенціалу s , В/с: $1 \cdot 10^{-1}$ (1), $2 \cdot 10^{-2}$ (2), $1 \cdot 10^{-2}$ (3), $2 \cdot 10^{-3}$ (4).

Пасивація вольфраму обумовлена утворенням важкорозчинних оксидів змінної валентності при потенціалах $+0,9 \dots +2,0$ В. Підвищення концентрації дифосфат-іонів в електроліті забезпечує зростання густини струму в інтервалі потенціалів активного розчинення металу. Втім, струм у стані пасивності практично не залежить від концентрації дифосфату в електроліті, що є природним, оскільки згадані аніони не беруть участі у формуванні пасивної плівки на поверхні металу, а лише впливають на процес окиснення в активній області. Така поведінка пояснюється утворенням розчинних гетерополіс-

полук вольфраму та фосфору $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ внаслідок дезоксигенації і дегідратації та залучення оксоаніонів вольфраму (VI) до внутрішньої сфери (крім того, вольфрам має вільні орбіталі для координації з іншими донорними сполуками) [3].

Величина критерію Семерано X_s при концентрації калію дифосфату $0,05 \text{ моль/дм}^3$ дорівнює $0,35$, що свідчить про уповільнену стадію перенесення заряду. Уявний порядок реакції за дифосфат-іонами p_i становить 1 , що свідчить про хімічну стадію формування згаданих сполук. Концентрація OH^- -іонів на межі електрод/електроліт знижується внаслідок перебігу електродної реакції, отже кислотність в об'ємі розчину буде більша за рН у прианодному просторі, а гетерополісполукам, як відомо, притаманна схильність до розпаду у лужному середовищі [4]. Таким чином, окиснення вольфраму у розчині калію дифосфату можна представити у вигляді послідовних реакцій:



Аналіз вольтамперограм анодного окиснення кобальту (рис. 2) у розчині

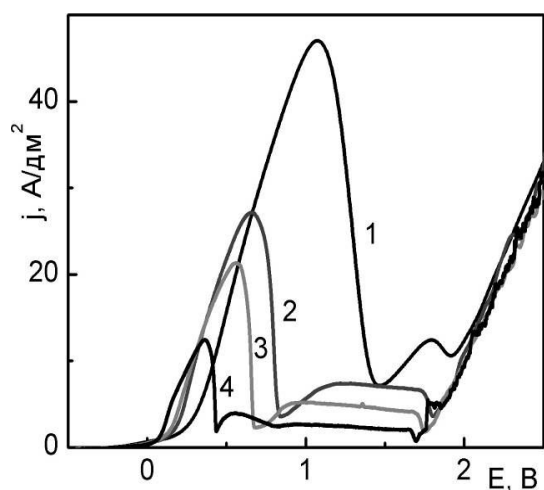
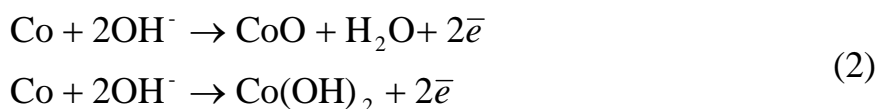


Рис. 2 – Анодні поляризаційні залежності кобальту у розчині $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ при додаванні $0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; швидкість розгортки потенціалу s , В/с: $1 \cdot 10^{-1}$ (1), $2 \cdot 10^{-2}$ (2), $1 \cdot 10^{-2}$ (3), $2 \cdot 10^{-3}$ (4).

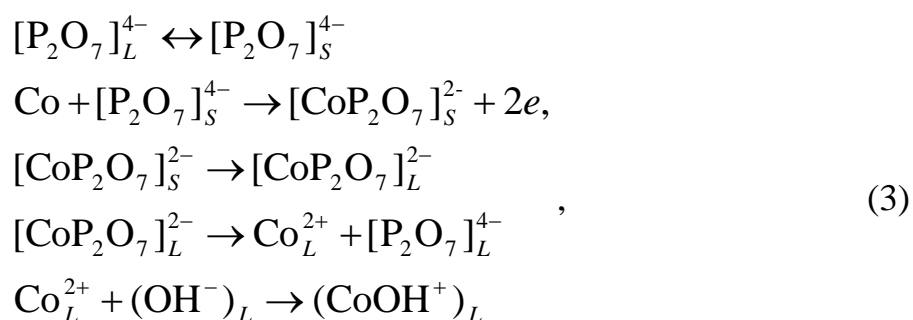
калію дифосфату на фоні 1 М натрію сульфату свідчить про активне розчинення металу в інтервалі потенціалів $+0,3 \dots +1,0 \text{ В}$. При подальшій анодній поляризації відбувається різке падіння густини струму, наступне незначне підвищення і пасивація кобальту. Зменшення швидкості розгортки потенціалу s приводить до розширення області пасивації, а густина струму пасивації та струм у пасивному стані зменшуються. Це відбувається досить закономірно, оскільки кобальту взагалі не притаманне активне розчинення у лужному середовищі – оксиди і гідроксиди $Co(II)$, які і

входять до складу пасивних поверхневих шарів, виявляють основні властивості. Отже, утворення на поверхні аноду нерозчинних сполук кобальту за реакціями:



суттєво знижує швидкість процесу розчинення. При потенціалах, позитивніших за +1,7 В спостерігається значне підвищення густини струму, яке обумовлено перебігом реакції виділення кисню. Критерій Семерано X_s , розрахований для реакції окиснення кобальту за присутності дифосфат-іонів незалежно від їх концентрації, становить 0,35 і свідчить про гальмування стадії іонізації. Підвищення концентрації іонів $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ у розчині викликає зниження швидкості розчинення, а порядок реакції за дифосфат-іонами наближається до -1,0. Отже анодне розчинення кобальту перебігає через послідовні стадії адсорбції лігандів, іонізації, утворення поверхневих комплексів, причому цей процес більш інтенсивний при надлишку лігандів порівняно з концентрацією гідроксид-іонів.

Таким чином, за присутності дифосфатів з вищенаведеними реакціями (2) конкурує процес утворення розчинних комплексних сполук кобальту за схемою:



де індекси S і L відповідають іонам на поверхні електроду та в об'ємі електроліту. Підвищення струму в стані повної пасивності при зростанні концентрації дифосфат-іонів підтверджує їх участь в анодному процесі та депасивуючу дію.

На відміну від вольтамперограм розчинення окремих складових анодні поляризаційні залежності псевдосплаву ВК8 у розчині калію дифосфату характеризуються наявністю двох піків в інтервалі потенціалів +0,3...+0,7 В та +1,9...+3,3 В, які, відображають внесок окремих компонентів у загальний

процес (рис. 3). Пік при потенціалі +0,32 В відповідає процесу окиснення

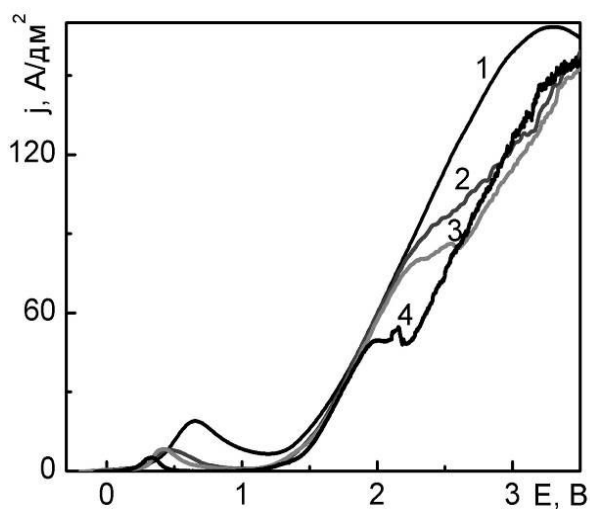


Рис. 3 – Поляризаційні залежності анодного розчинення сплаву ВК8 у розчині 0,05 моль/дм³ K₄P₂O₇ на фоні 1 моль/дм³ Na₂SO₄; швидкість розгортки потенціалу s, В/с: 1·10⁻¹(1), 2·10⁻²(2), 1·10⁻²(3), 2·10⁻³(4).

першої хвилі вольтамперограми, як і зростання густини струму в області низьких концентрацій при збільшенні швидкості розгортки потенціалу, вказу-

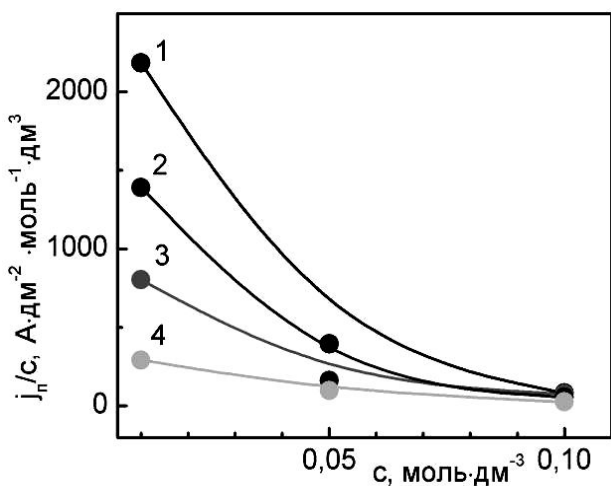


Рис. 4 – Залежність характеристичного критерію j_p / c першої хвилі анодної поляризаційної залежності псевдосплаву ВК8 від концентрації K₄P₂O₇ у розчині на фоні 1М Na₂SO₄; швидкість розгортки потенціалу s, В/с: 1·10⁻¹(1), 2·10⁻²(2), 1·10⁻²(3), 2·10⁻³(4).

кобальту, який супроводжується утворенням нерозчинних оксидів і гідроксидів, при цьому величина густини струму $j_{п1}$ корелює з вмістом кобальту в сплавi. При подальшому зростанні потенціалу на вольтамперограмі з'являється друга хвиля при потенціалах +1,9 ... +2,8 В, яка відбиває процес окиснення поверхневої пасивної плівки з утворенням розчинних комплексів [CoP₂O₇]²⁻ і оксовольфраматів (WO₄)²⁻. Уточнення механізму електродних процесів проведено за алгоритмом аналізу поляризаційних залежностей [5], що базується на визначенні низки характеристичних критеріїв. Так, зростання j_p при збільшенні s, лінійний характер залежності $j_p - \sqrt{s}$ для

першої хвилі вольтамперограми, як і зростання густини струму в області низьких концентрацій при збільшенні швидкості розгортки потенціалу, вказують на кінетичний контроль процесу зі значним внеском адсорбції реагентів та наступною хімічною реакцією. Отже можна зробити висновок, що на поверхні аноду адсорбуються ліганди, а наступною хімічною реакцією є утворення комплексів кобальту [CoP₂O₇]²⁻.

Наявність адсорбційних ускладнень анодного процесу підтверджується і характером залежності $j_p / c - c$ в області низьких концентрацій дифосфату (рис. 4).

Величина критерію Семерано X_s, розрахована для першої хвилі, яка віддзеркалює процес окиснення

кобальтової складової, становить 0,4. Лінійний характер залежності $E_{\text{п}} - \sqrt{s}$, особливо за низьких концентрацій дифосфат-іонів, вказує на утворення фазових оксидів на поверхні аноду. Можна зробити висновок, що за недостатньої концентрації ліганду в електроліті та прианодному просторі зберігається імовірність пасивації сплаву.

Критерій Семерано X_s другої хвилі вольтамперограми, яка відповідає окисненню вольфрам-вмісної складової, становить 0,35, що свідчить про ускладнення процесу розчинення адсорбцією дифосфат-іонів і продуктів електро-хімічної реакції та гальмуванням їх відведення з прианодного шару. Лінеаризація залежності $j_{\text{п}} - \sqrt{s}$ (рис. 5) вказує на наступну реакцію комплексоутворення, причому при зростанні концентрації дифосфату у розчині вклад

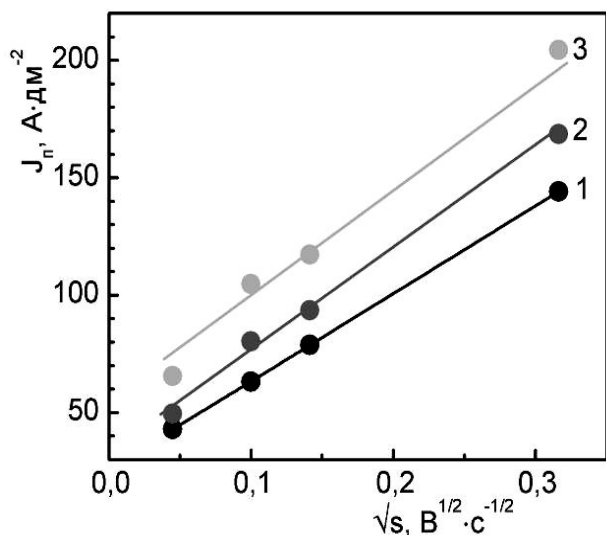


Рис. 5 – Залежність густини струму піку другої хвилі анодної поляризаційної залежності псевдосплаву ВК8 на фоні 1М Na_2SO_4 від швидкості розгортки потенціалу; концентрація $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, моль/дм³: 0,1 (1), 0,05 (2), 0,01 (3).

хімічної стадії в анодний процес зменшується.

Підвищення концентрації дифосфат-іонів до 0,1 моль/дм³ приводить до лінеаризації $E_{\text{п}} - \lg s$ залежності другої хвилі вольтамперограм, що вказує на паралельну адсорбцію ліганду на поверхні аноду.

Зменшення густини струму піку при підвищенні концентрації дифосфату, як і зростання $j_{\text{п}} / s$ в інтервалі низьких концентрацій дифосфат-іонів при прискоренні сканування потенціалу цілком логічно і підтверджує факт утворення поверхневих гетерополікомплексів за (1).

Висновки. За результатами досліджень встановлено, що електрохімічне розчинення псевдосплаву ВК8 у лужному електроліті за присутності калію дифосфату лімітується стадією перенесення заряду. Процес відбувається стадійно з утворенням розчинних комплексів $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$, які в об'ємі електроліту руйнуються з вивільненням ліганду, що інтенсифікує окиснення кобальтової складової. Окиснення карбіду вольфраму відбувається з утворенням карбону оксиду (IV) та формуванням гетерополікомплексів вольфраму з дифосфатами з подальшим розпадом останніх в об'ємі електроліту на оксоаніони вольфраму (VI) і дифосфат-іони.

Список літератури: 1. Єрмоленко І.Ю. Обґрунтування чинників інтенсифікації електрохімічного розчинення сплавів на основі вольфраму / [М.В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко, М.Д. Сахненко, Д.І. Любимов] // Молодіжний електрохімічний форум: наук.-техн. конф., 21-24 вер. 2010 р.: тези доп. – Х., 2010. – С. 93 – 94. 2. Левчук О.М. Электрохимическое окисление отходов редких тугоплавких металлов под действием переменного тока: автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. техн. наук: 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» / О.М. Левчук. – М., 2011. – 17 с. 3. Сахаров Г. Особенности динамического поведения оксиматных комплексов молибдена (VI) и вольфрама (VI) / Г. Сахаров, Н.А. Овчинникова, Ю.А. Буслаев // Доклады АН. – 1995. – Т. 344, № 5. – С. 642 – 645. 4. Желиговская Н.Н. Химия комплексных соединений / Н.Н. Желиговская, И.И. Черняев. – М.: «Высшая школа», 1966. – 388 с. 5. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, 2001. – 624 с.

References: 1. Yermolenko I.Yu. Justification of the reasons for electrochemical dissolution of tungsten alloys / [M.V. Ved', I.Yu. Yermolenko, M.D. Sakhnenko, D.I. Lyubimov] / Youth electrochemistry forum: scien.-tech. conf., 21-24 aug. 2010 y.: abstracts. – Kharkov, 2010. – P. 93 – 94. 2. Levchuk O.M. Electrochemical oxidation of rare refractory metals scrap under alternating current: abstract of the thesis on Cand. Teck. Sci. degree: 05.16.02 «Metalurgy of ferrous, nonferrous and rare metals / O.M. Levchuk. – Moscow, 2011. – 17 p. 3. Sakharov H. Peculiarity of dynamic oximate complex of molybdenum (VI) and tungsten (VI) behavior / H. Sakharov, N.A. Ovchynnykova, Yu.A. Buslaev // Reports RAS. – 1995. – Т. 344, № 5. – P. 642 – 645. 4. Zhelyhovskaya N.N. Chemistry of complex compound / N.N. Zhelyhovskaya, Y.Y. Chernyaev. – Moscow: «Higher school», 1966. – 388 s. 5. Damaskyn B.B. Electrochemistry / B.B. Damaskyn, O.A. Petryu, H.A. Tsyrylna. – Moscow: Chemistry, 2001. – 624 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 15.04.14

УДК 621.35

Кінетика електрохімічного розчинення сплаву ВК8 у лужному дифосфатному електроліті / І.Ю. ЄРМОЛЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 38 – 44. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Методом линейной вольтамперометрии исследовано анодное поведение вольфрама, кобальта и псевдосплава ВК8 в щелочном электролите в присутствии калия дифосфата. Установлены кинетические закономерности, стадийность и механизм процесса в растворах с варьированным содержанием лиганда.

Ключевые слова: анодное поведение, дифосфат, вольфрам, кинетика, лиганд, щелочной электролит, псевдосплав.

UDC 621.35

Kinetics of electrochemical dissolution alloy VK8 in alkaline electrolyte diphosphate / I.YU. YERMOLENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 38 – 44. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Anodic behavior of tungsten, cobalt and VK8 alloy investigated by linear voltammetry in an alkaline electrolyte in the presence of potassium diphosphate. Kinetic laws, staging process and mechanism were fined in solutions containing ligand of varying concentration.

Keywords: anodic behavior, diphosphate, tungsten, kinetics, ligand, alkaline electrolyte, alloy.