

УДК 666.1: 621.9.025.7.004.8

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТОВЫХ СВЯЗОК

И. И. КУРИЛО⁺, В. Б. ДРОЗДОВИЧ, И. М. ЖАРСКИЙ

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск, Беларусь.

Изучены кинетические особенности и предложены механизмы анодного растворения алмазно-металлических композиций на основе кобальта и катодного восстановления металлов связок. Оценено влияние состава алмазно-кобальтовых композиций, электролита, температурного и гидродинамического режимов на скорость протекания электродных процессов. Определены удельные энергозатраты на электрохимическую переработку отходов алмазного инструмента на основе кобальтовых связок в различных рабочих средах.

Введение. Проблема рационального использования имеющихся в республике сырьевых ресурсов выдвигает на первый план задачу комплексной переработки отходов производства, в частности некондиционного алмазного инструмента, предусматривающей как рекуперацию алмазных порошков, так и извлечение цветных металлов, входящих в состав связок.

При рекуперации алмазов из абразивного инструмента на основе кобальтовых связок использование термических методов неприемлемо из-за высоких температур плавления матричного сплава, при которых интенсивно протекает процесс окисления алмазов. Применение химических методов также нецелесообразно из-за невозможности регенерации рабочих растворов и извлечения дорогостоящих кобальта и меди в форме, пригодной для дальнейшего использования [1]. Электрохимический метод позволяет не только рекуперировать алмазы и одновременно извлекать металлы связки, но и использовать менее агрессивные разбавленные растворы, вести процесс для различных сложнопрофильных деталей без разрушения их корпуса.

Цель данной работы – исследование процесса электрохимической рекуперации алмазов из алмазно-металлических композиций (АМК) на основе кобальта.

Методы исследования. В качестве исследуемых образцов использовали алмазно-металлические сегменты на основе связки М-16 следующего состава (мас. %): Со – 71,8; Си – 8,8; Sn – 1,2; TiH₂ – 2,0; СоСl₂ – 0,2; Cr₃C₂ – 16. Структура алмазно-кобальтовой композиции (АКК) представ-

ляет собой механическую смесь, где мелкозернистая основа – чистый кобальт, отдельные глобулярные включения – эвтектоид медь–олово, хлориды кобальта, гидрид титана, карбид хрома [2].

Как следует из аналитического обзора литературы, в ряде работ предлагается использовать для растворения АМК азотнокислые растворы. Проведенные исследования показали, что в азотнокислых растворах (0,5–5,0 М HNO₃) процесс растворения металлических матриц протекает практически во всей области потенциалов, что объясняется сильными окислительными свойствами азотной кислоты и высокой растворимостью нитратов. Однако для азотнокислого электролита наблюдается протекание крайне нежелательных побочных процессов с образованием экологически опасных нитрозных газов. При этом происходит изменение состава электролита, необратимый расход компонентов и затруднена возможность катодной утилизации растворенных металлов.

Использование щелочных растворов также нецелесообразно из-за образования на поверхности АКК пассивных малорастворимых гидроксидных пленок, прочно адсорбированных по всей поверхности образца и значительно замедляющих анодное растворение металла.

С целью определения кинетических особенностей процесса анодного растворения АКК были использованы методы циклической хроновольтамперометрии. Данные проведенных исследований в 1 М H₂SO₄ представлены в виде обобщенной анодной поляризационной кривой (рис. 1).

Обсуждение результатов. Исследование процесса анодного растворения АКК показало,

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

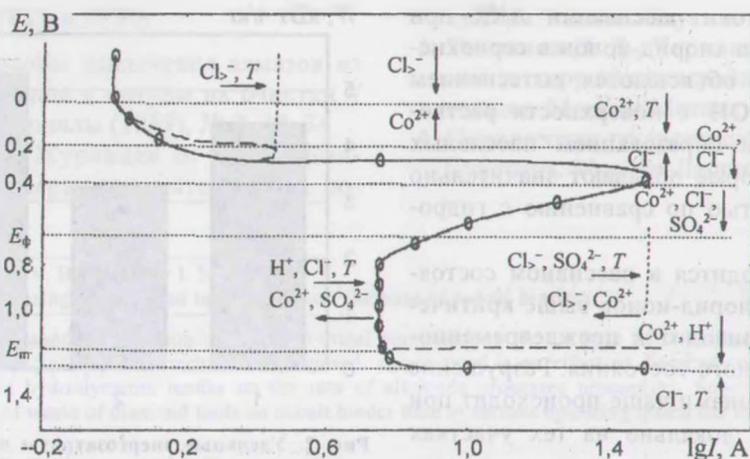


Рис. 1. Влияние ионного состава электролита на смещение характерных точек анодной поляризационной кривой для АКК

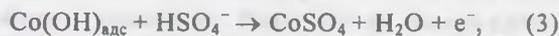
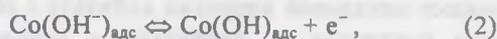
что процесс активного растворения кобальтовой матрицы с образованием Co^{+2} в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ наблюдается в области потенциалов 40–340 мВ. При потенциале $E = 420\text{--}430 \text{ мВ}$, достигается ток пассивации $i = 35\text{--}36 \text{ А/дм}^2$. Постепенное уменьшение плотности тока от Фладе-потенциала ($E_\phi = 640 \text{ мВ}$) до потенциала начала выделения кислорода ($E = 1280\text{--}1320 \text{ мВ}$) вызвано большей скоростью роста толщины барьерной пленки по сравнению со скоростью процесса ионизации кобальта [3].

Введение депассиваторов (хлорид-ионов), комплексообразователей (ионов аммония), различных органических и неорганических добавок (сульфат-ионов, ионов металлов, ЛТИ, БЭСМ, этанола и др.) для АМК позволяет существенно изменить кинетику протекания электродных процессов.

Исследования показали (рис. 1), что с увеличением общей концентрации анионов наблюдается увеличение E_ϕ . Это обстоятельство можно объяснить изменением механизма растворения связки ввиду изменения строения двойного слоя при их адсорбции и образованием комплексов как в объеме раствора, так и адсорбированных на поверхности электрода. Особенно сильное влияние на скорость процесса ионизации металлической связки ввиду специфической адсорбции оказывают ионы хлора.

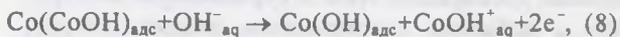
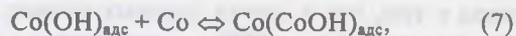
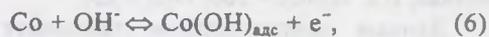
Введение хлорид-ионов в электролиты, используемые для растворения АКК, сдвигает Фладе-потенциал в область более отрицательных значений, однако значительно повышает токи растворения и токи пассивации. Это свидетельствует об изменении в этих условиях механизма депассивации. Как известно [4], помимо стадий переноса электрона суммарная реакция анодного растворения металлов группы железа включает чисто химические стадии, протекающие с участием анионов, прежде всего ионов гидроксила, каталитически ускоряющих анодный процесс.

Так растворение кобальта в серноокислом растворе может быть представлено следующей схемой:



При этом замедленными являются стадии (3) и (4).

Кроме того, учитывая предположение Хойслера, о том что поверхностная концентрация ионов OH^- в кислых растворах может быть значительно больше объемной концентрации вследствие диссоциации молекул воды, адсорбированных на поверхности металла, процесс анодного растворения кобальта в кислых растворах можно представить следующим образом:



Другие анионы в той или иной степени способны вытеснять ионы OH^- с поверхности растворяющегося металла и тем самым снижать их каталитическое действие. При низких рН, где концентрация ионов OH^- и доля занятой ими поверхности незначительны, отрицательное влияние хлорид-ионов на скорость процесса ионизации металла матрицы наблюдается при концентрации хлорид-ионов меньше критической ($\text{Cl}_<$).

Выше критической концентрации ($\text{Cl}_>$) 0,2–0,4 г/л наблюдается увеличение скорости анодного растворения алмазно-кобальтовой композиции. Таким образом, при растворении алмазно-металлических композиций на основе кобальтовых связок одним из основных параметров является показатель рН раствора, который, в основном, и определяет скорость растворения.

Более высокие токи пассивации АКК при увеличении количества хлорид-ионов в сернокислых растворах также объясняются вытеснением ионами хлора ионов OH^- с поверхности растворяющегося металла и образованием пассивных пленок хлоридов, которые обладают значительно большей растворимостью по сравнению с гидроксидами кобальта.

Если металл находится в пассивном состоянии, то присутствие хлорид-ионов выше критической концентрации приводит к преждевременному нарушению пассивного состояния. Разрушение пассивности хлорид-ионами чаще происходит при потенциале «пробоя» локально на тех участках поверхности, где структура или толщина пассивной пленки изменены. При этом происходит смещение кажущейся области перепассивации в сторону более низких потенциалов (рис. 1).

Вместо выделения кислорода происходит процесс локальной коррозии кобальта с образованием питтингов. С увеличением концентрации хлорид-ионов критический потенциал «пробоя» снижается, а с увеличением показателя pH и уменьшением температуры возрастает.

Увеличение содержания ионов кобальта в электролите приводит к уменьшению тока пассивации, что обусловлено затруднением отвода продуктов анодного растворения из прианодной области и более глубоким протеканием процесса солевой пассивации анода.

С целью определения состава пассивных пленок на образцах АКК был проведен рентгенофазовый анализ. Образцы были запассивированы в потенциостатическом режиме при потенциале $E = 0,33$ В в течение 1 ч, в электролите следующего состава, г/л: $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$; $\text{HCl} - 25$.

Данные дифрактограмм позволяют сделать вывод о том, что в состав фазовых пленок, вызывающих пассивацию АКК в сернокислом электролите с добавкой хлорид-ионов, входят углерод, эвтектид CuSn , оксиды, гидроксиды и соли кобальта и меди: Co , CoO , Co_3O_4 , CoOOH , CoSO_4 , Cu_2O , CuSO_4 .

Исследование катодного процесса, протекающего при растворении АКК в сернокислом электролите кобальтирования, показало, что в области потенциалов 0,7–1,5 В и менее 0,4 В наблюдается стадийное восстановление окисленных форм меди и кобальта до металлов. Необходимо отметить, что при показателе pH выше 5,3 наблюдается интенсивное образование коллоидных частиц гидроксида кобальта в объеме раствора, которое приводит к значительной пассивации анода и включению этих частиц в катодный осадок. Установлено, что при растворении АКК в сернокислом электролите с концентрацией сульфата кобальта 10–300 г/л максимальная скорость осаждения увеличивается от 140 до 375 г/(м²·с). Сернокислый

W , кВт·ч/кг

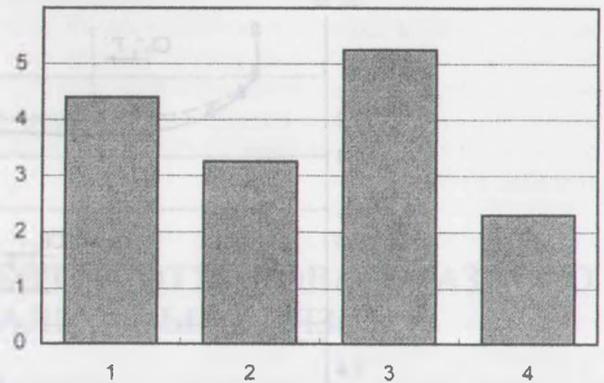


Рис. 2. Удельные энергозатраты при электрохимической рекуперации алмазов из АКК с использованием рабочих базовых сред: 1 – H_2SO_4 100–120 г/л; 2 – H_2SO_4 с добавкой депассиватора; 3 – сернокислый электролит кобальтирования; 4 – HCl 36 г/л при плотности тока 10–12 А/дм²; $T = 20$ °С

электролит кобальтирования является наиболее приемлемым для промышленной реализации процесса рекуперации алмазов из АКК.

Исследования показали, что повышение температур позволяет не только уменьшать пассивацию анодов, применять более концентрированные растворы, так как возрастает растворимость исходных компонентов, но и увеличивать электропроводность электролита, что, в свою очередь, приводит к значительному уменьшению общего напряжения электролиза и снижению удельных энергозатрат.

Перемешивание электролита способствует устранению диффузионных ограничений, выравниванию концентрации ионов металла в приэлектродных областях и в объеме электролита, увеличению предельных токов осаждения особенно в условиях повышенных температур. При растворении АКК в сульфатном электролите кобальтирования предельные токи осаждения кобальта также увеличиваются при перемешивании на 25 и 40% при температурах соответственно 20 и 40 °С.

Для оценки эффективности процесса рекуперации алмазов из АКК использовали величину удельных энергозатрат. Характер изменения энергозатрат для различных составов электролитов представлен на рис. 2.

Выводы. Таким образом, проведенные исследования позволили определить некоторые кинетические параметры анодного окисления АКК на основе кобальта и катодного извлечения металлов связок, оценить влияние состава электролита и условий проведения электролиза на эффективность электрохимической рекуперации. Полученные данные могут быть положены в основу разработки технологии электрохимической рекуперации алмазов из отходов абразивного инструмента на основе кобальтовых связок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исаев Р. Н. Способы извлечения алмазов из различных материалов и методы их очистки // Сверхтвердые материалы (1989), № 2, 30–34
 2. Верещагин В. А., Журавлев В. В. Композиционные алмазосодержащие материалы и по-

крытия. Минск: Наука и техника (1991)
 3. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. Москва: Металлургия (1986)
 4. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Москва–Ленинград: Химия (1981)

Kurilo I. I., Drozdovich V. B., Zharskiy I. M.
Electrochemical processing of diamond tools' waste on the base of cobalt binders.

Kinetic peculiarities of anode dissolution of diamond-metal compositions on the base of cobalt and of cathode reduction of binders' metals have been studied and the mechanisms proposed. Appreciated is an effect of diamond-cobalt compositions elements, electrolyte, temperature and hydrodynamic modes on the rate of electrode processes proceeding. Specific energy consumption for electrochemical processing of waste of diamond tools on cobalt binder base in various operating media has been determined.

© И. И. Курило, В. Б. Дроздович, И. М. Жарский, 1998.