

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 666.1:621.9.025.7.004.8

КУРИЛО
Ирина Иосифовна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ
И МЕТАЛЛОВ ИЗ АЛМАЗНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск 2008

Работа выполнена в учреждении образования
«Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель

ЖАРСКИЙ Иван Михайлович,
кандидат химических наук, профессор,
ректор учреждения образования
«Белорусский государственный
технологический университет»,
заведующий кафедрой химии, технологии
электрохимических производств и
материалов электронной техники

Официальные оппоненты:

БОДНАРЬ Иван Васильевич,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии
учреждения образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»;

ВОРОБЬЕВА Татьяна Николаевна,
доктор химических наук, профессор
кафедры неорганической химии
химического факультета
Белорусского государственного университета

Оппонирующая организация

Государственное научное учреждение
«Институт порошковой металлургии»

Защита состоится «12» декабря 2008 г. в 14.00 часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.20.01 при Государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси».

Адрес: 220072, г. Минск, ул. Сурганова 9; E-mail: secretar@igic.bas-net.by
тел./факс (+37517) 284-27-03.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Автореферат разослан «__» ноября 2008 г.

Ученый секретарь

Совета по защите диссертаций
кандидат химических наук



Бондарева Г. В.

ВВЕДЕНИЕ

К основным задачам современного производства относится ресурсосбережение, составной частью которого является необходимость рециркуляции важнейших материалов. В первую очередь это касается цветных металлов и сверхтвердых материалов, в частности, алмазных порошков. В настоящее время синтетические алмазные порошки находят широкое применение в различных областях техники, в основном, при изготовлении абразивного инструмента и паст. В целом по республике объем алмазного сырья, находящегося в отходах, составляет около 200 – 300 тыс. карат в год, так как доля алмазов, остающаяся в связке отработанного инструмента, находится в пределах 8 – 15 % от их исходного содержания. Устойчивая потребность промышленности в алмазном сырье, высокая стоимость синтетических алмазов, отсутствие в Республике Беларусь производств, занимающихся переработкой алмазного инструмента, обуславливают необходимость разработки экологически безопасных ресурсосберегающих технологий рекуперации алмазов и металлов из лома и отходов инструментального производства.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Работа выполнялась в Белорусском государственном технологическом университете на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники и кафедре общей и неорганической химии в рамках следующих научно-технических программ:

– Республиканской научно-технической программы «Алмазы, сверхтвердые материалы и изделия на их основе», утвержденной решением комиссии Президиума Совета Министров РБ по вопросам научно-технического прогресса (протокол № 1 (124) от 16.02.1994 г.): БС 94-057 «Разработать технологию электрохимической рекуперации алмазов и других СТМ из отработанного инструмента с одновременным катодным извлечением металлов связки» (1994 – 1996 гг., № госрегистрации 19942396); БС 94-060 «Выбор и исследование основных параметров электрохимической рекуперации алмазов из отработанного инструмента для различных типов связок. Получение опытной партии рекуперированных алмазов» (1994 г., № госрегистрации 19942397); БС 95-051 «Исследование и разработка процессов извлечения и очистки алмазов из отходов инструмента на железоникелевой связке» (1995 г., № госрегистрации 19952467);

– Республиканской межвузовской программы фундаментальных исследований «Химия драгоценных металлов»: БС 96-040 «Исследование кинетики и механизма электрохимических процессов с фазовым превращением в поверхностном слое для токопроводящих пленочных материалов, многокомпонентных

1627 ар

БІБЛІЯТЭКА
Беларускага дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

композиций, содержащих поливалентные драгоценные и цветные металлы» (1996–1998 гг., № госрегистрации 19961275);

– проекта Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований для молодых ученых «Наука–2002»: X02M-103 «Электрохимическое окисление металлических составляющих продуктов синтеза алмазных порошков» (2002–2004 гг., № госрегистрации 20022320).

Цель и задачи исследования. Основная цель исследования – установить кинетические особенности и механизмы анодных и катодных процессов, происходящих при электрохимическом растворении матричных сплавов Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn и алмазно-металлических композиций на их основе в кислых электролитах; установить влияние ионного состава электролита на возможность образования и устойчивость различных валентных форм ионизированных металлов; определить физико-механические свойства электрохимически рекуперированных алмазных порошков; на основании полученных данных разработать экологически безопасную комплексную технологию рекуперации алмазов и металлов из лома и отходов инструментального производства.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи научного и прикладного характера:

– установить кинетические закономерности электрохимического растворения матричных сплавов Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn и алмазно-металлических композиций на их основе в растворах азотной, соляной и серной кислот, а также серной кислоты с различными неорганическими добавками;

– установить механизмы окисления металлических составляющих сплавов Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn в области активного растворения и области пассивации при анодной поляризации в сернокислых электролитах;

– определить термодинамическую вероятность образования и термодинамическую устойчивость различных валентных форм продуктов анодного растворения сплавов Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn в растворах рекуперации;

– изучить кинетические закономерности и механизмы катодного восстановления металлических компонентов матричных сплавов Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn из растворов рекуперации;

– изучить физико-механические свойства электрохимически рекуперированных алмазов (наличие поверхностных примесей, дефектность, удельное электросопротивление, прочностные свойства, зерновой и фракционный состав);

– оптимизировать технологические параметры процесса электрохимической рекуперации алмазов и металлов из алмазно-металлических композиций на основе связок Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn, разработать новую экологически безопасную ресурсосберегающую технологию электрохимической рекуперации алмазов из лома и отходов инструментального производства с одновременным извлечением металлов связки в виде катодных осадков или химических соединений, пригодных для дальнейшего использования.

Положения, выносимые на защиту.

- Кинетические закономерности электрохимического растворения матричных сплавов Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn и алмазно-металлических композиций на их основе в кислых электролитах в зависимости от состава сплава, величины анодного потенциала, ионного состава электролита, наличия инертной фазы, а также развитости поверхности алмазно-металлических композиций в случае селективного растворения.

- Механизмы окисления металлических составляющих сплавов Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn при анодной поляризации в сернокислых электролитах в зависимости от состава электролита и потенциала электрода.

- Термодинамические характеристики образования и устойчивости различных валентных форм продуктов анодного растворения сплавов Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn в растворах рекуперации, позволяющие обосновать выбор составов растворов рекуперации.

- Кинетические закономерности и механизмы катодного восстановления металлических компонентов матричных сплавов алмазно-металлических композиций из растворов рекуперации.

- Результаты сравнительной оценки физико-механических свойств алмазных порошков, рекуперированных электрохимическим, химическим и термическим методами и стандартных алмазных порошков, используемых для изготовления абразивного и режущего инструмента, позволяющие обосновать целесообразность повторного использования алмазов, рекуперированных электрохимическим способом.

- Результаты оптимизации технологических параметров и экспериментально обоснованная технологическая схема процесса электрохимической рекуперации алмазов и металлов из алмазно-металлических композиций на основе связок Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn; апробированная экологически безопасная ресурсосберегающая технология электрохимической рекуперации алмазов и металлов из лома и отходов алмазно-абразивного инструмента.

Личный вклад соискателя. Соискателем самостоятельно получены экспериментальные данные, составляющие основу диссертации, проведен их анализ, выполнены расчеты, получены опытные партии рекуперированных алмазов, обобщен и изложен материал диссертации. Планирование эксперимента, выбор и разработка методик исследований, изложение материала в опубликованных работах проводились совместно с научным руководителем профессором И.М. Жарским. Соавторами публикаций соискателя являются сотрудники кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники БГТУ. Участие соавторов заключалось в совместной постановке задач исследования и обсуждении полученных результатов, разработке технологической схемы и установки для электрохимической рекуперации алмазов и

металлов из алмазно-абразивного инструмента (доцент, к.х.н. А.А. Черник; доцент В.Б. Дроздович). Изучение физико-механических свойств рекулерированных алмазов проводилось совместно с сотрудниками НИИ порошковой металлургии с ОП.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы были представлены на XV, XVI, XVII и XVIII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (1993, 1998, 2002, 2007 гг.), 2-ой и 3-ей научно-технических конференциях «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии» (Гродно, 8–9 октября 1996 и 25–26 июня 1998 г.), Международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе» (Минск, 27–28 октября 1997 г.), Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 9–10 ноября 2000 г.), Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов» (Минск, 24–26 октября 2001 г.), III Международном научно-практическом семинаре «Современные электрохимические технологии в машиностроении» (Иваново, 25–26 октября 2001 г.), Международной научно-технической конференции «Новые технологии в химической промышленности» (Минск, 20–22 ноября 2002 г.), Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 26–28 ноября 2003 г.), 5-ой, 6-ой и 7-ой Международных научно-технических конференциях «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, 25–26 июня 2002 г., 16–18 ноября 2005 г., 26–28 сентября 2007 г.), на IV Международном экологическом симпозиуме «Региональные проблемы экологии: пути решения» (Новополоцк, 21–23 ноября 2007 г.), на ежегодных научно-технических конференциях БГТУ (Минск, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2006, 2007, 2008 гг.).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы представлены в 40 научных работах: 9 статьях в научных журналах и сборниках статей (объемом 3,2 авторских листа), 15 статьях в материалах международных научно-технических конференций (3,1 авторских листа), 12 тезисах докладов конференций, трех патентах Республики Беларусь и патенте Российской Федерации.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 202 стр., в том числе 59 иллюстраций (47 стр.), 4 таблицы (7 стр.) и 5 приложений (26 стр.). Библиографический список состоит из 245 наименований на 22 стр., включая 51 публикацию соискателя.

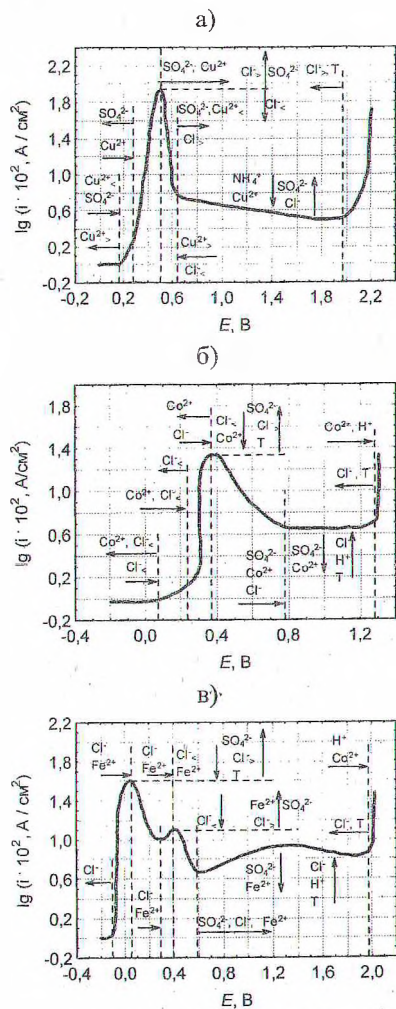
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава содержит обобщенную информацию о составах, свойствах, и структуре алмазно-металлических композиций (АМК), применяемых для изготовления абразивного и режущего инструмента. Описаны современные методы рекуперации и очистки алмазов от металл- и углеродсодержащих примесей. Рассмотрены основные положения теории анодного растворения и пассивации металлов и сплавов. На основании аналитического обзора литературы сделан вывод о целесообразности использования электрохимических технологий для рекуперации алмазов из АМК, которые, в отличие от применяемых в настоящее время химических и термических методов, позволяют выделять на катоде металлы связок и проводить тонкую очистку алмазов непосредственно в процессе рекуперации.

Во **второй главе** обоснован выбор объектов исследования, в качестве которых использовались наиболее широко применяемые в промышленности АМК на основе сплавов: а) Cu–Sn (медь – 80 масс.%, олово – 20 масс.%) – *алмазно-бронзовые композиции* (АБК); б) Co–Cu–Sn (кобальт – 71,8 масс.%, медь – 8,8 масс.%, олово – 1,2 масс.%, карбиды хрома и титана – 18,2 масс.%) – *алмазно-кобальтовые композиции* (АКК); в) Fe–Cu–Sn (железо – 60 масс.%, медь – 32 масс.%, олово – 8 масс.%) – *алмазно-железные композиции* (АЖК), – содержащие от 0 (матричные сплавы) до 50 % алмазов. Описаны методики проведения электрохимических исследований, рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), изучения физико-механических свойств рекуперированных алмазов (удельного электросопротивления, дефектности кристаллов, зернового и фракционного состава, прочностных свойств). Приведены методы расчетного определения констант реакций диспропорционирования (ДП) и репропорционирования (РП), эффективной энергии активации анодного процесса, катодных и анодных выходов по току (ВТ), скорости анодного растворения, удельных энергозатрат на процесс электрохимической рекуперации алмазов.

В **третьей главе** представлены результаты изучения кинетических характеристик электрохимического окисления АМК, а также механизмов процессов активного анодного растворения и пассивации матричных сплавов в кислых электролитах, полученные с использованием комплекса электрохимических методов.

В результате проведенных исследований установлено, что использование кислых растворов (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_2SO_4 с различными неорганическими добавками) позволяет проводить анодное растворение с высокими скоростями, уменьшать пассивационные процессы на поверхности АМК, избегать образования малорастворимых соединений металлов связок в объеме раствора, получать на катоде компактные металлические осадки. Наиболее целесообразным с точки зрения технологичности и экологической безопасности процесса рекуперации является использование серно-кислых растворов.



а) АБК; б) АКК; в) АЖК

Рисунок 1 – Влияние ионного состава сернокислого электролита на смещение характерных точек модельных анодных поляризационных кривых АМК

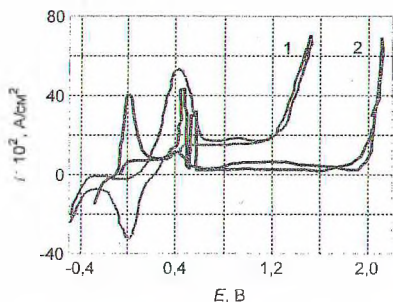
процесса. Такое влияние может быть следствием протекания конкурирующих процессов при соадсорбции на аноде анионов, присутствующих в растворе. Увеличение токов полной пассивации в присутствии ионов хлора можно объяснить образованием

В результате хроновольтамперметрических исследований установлено, что в растворах H_2SO_4 процесс анодного растворения сплава Cu-Sn протекает *равномерно*, а для сплавов Fe-Cu-Sn и Co-Cu-Sn наблюдается *селективное* растворение компонентов. Для всех типов матричных сплавов в этих средах присутствует область пассивации. В катодной области происходит процесс селективного восстановления ионов металлов связей. Повышение температуры от $20^\circ C$ до $60^\circ C$ приводит к увеличению скорости растворения сплавов на 30–50 %, что объясняется увеличением растворимости продуктов анодной реакции и интенсификацией процесса диссоциативной адсорбции воды при нагревании.

Изучение влияния ионного состава электролита на смещение характерных точек анодных поляризационных кривых показало (рисунок 1), что с увеличением общей концентрации анионов во всех исследуемых растворах потенциал полной пассивации (E_{nm}) сдвигается в положительную область. Особенно сильное влияние на скорость процесса ионизации металлической связки оказывают анионы Cl^- из-за их специфической адсорбции. Для различных сплавов установлены критические концентрации хлорид-ионов, которые составляют, моль/л: для Cu-Sn – 0,04; для Co-Cu-Sn – 0,01; для Fe-Cu-Sn – 0,02. При содержании Cl^- ниже критических концентраций ($C(Cl^-_c)$) проявляется их *ингибирующее действие* на процесс ионизации металлов матрицы. При превышении критической концентрации $C(Cl^-_c)$ наблюдается резкая активация анодного

в прианодном слое хорошо растворимых хлоридных комплексов металлов и реконструкцией пассивной пленки при внедрении в нее СГ. Присутствие более крупных адсорбированных частиц (SO_4^{2-} , HSO_4^-) не вызывает реконструкции приповерхностного слоя и способствует солевой пассивации анода. Обнаруженный экстремальный характер зависимости $E_{\text{ин}}$ и скорости анодного процесса от концентрации Cu^{2+} (рисунок 1(а)) можно объяснить тем, что до критических концентраций (0,15 моль/л) преобладают реакции окисления и ДПП с участием ионов меди (II). При более высоких концентрациях Cu^{2+} , а также при увеличении $C(\text{Co}^{2+})$, $C(\text{Fe}^{2+})$ наблюдается интенсификация процесса солевой пассивации.

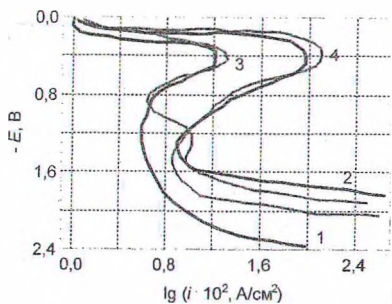
В ходе гальваностатических исследований установлено, что при прохождении через межфазную границу «критического заряда», необходимого для полного удаления электроотрицательного компонента с поверхности образца (для Co-Cu-Sn – 23 – 25 Кл/см²; для Fe-Cu-Sn – 27 – 30 Кл/см²), селективный характер растворения компонентов сплавов сменяется на *равномерный* с потенциалобразующей



1 – после обновления поверхности; 2 – предварительно анодно поляризованного образца. Скорость развертки 0,02 В/с. Температура 20 °С.

Рисунок 2 – Циклические хроновольтамперограммы для АЖК в 1 М H_2SO_4

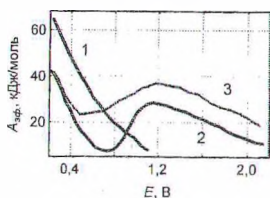
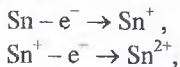
реакцией окисления электроположительного компонента. Потенциодинамические исследования образцов Fe-Cu-Sn с обновленной и развитой поверхностями показали (рисунок 2), что формирование пористой структуры, обогащенной медью, в процессе селективного растворения железа приводит к снижению скорости анодного процесса и расширению областей активного растворения и пассивации. При обратной развертке потенциала в области 0,4 – 0,6 В для образцов с развитой поверхностью наблюдаются осцилляции анодного тока. Указанную электрическую нестабильность можно объяснить участием в процессах окисления кислорода, десорбированного в пористой матрице, а также растворением продуктов цементации ионов меди на поверхности АМК и протеканием процессов *псевдоселективного* растворения. Наличие меди на поверхности АМК подтверждается данными РФА. Потенциостатические исследования матричного сплава Cu-Sn и АБК, содержащей около 20 % алмазов, показали, что наличие инертной алмазной фазы приводит к повышению анодных токов в активной области (рисунок 3), что объясняется изменением площади, дефектности истинной поверхности анода и усилением анизотропности травления. Однако, являясь активными центрами кристаллизации, алмазы способствуют пассивации анода, что приводит к уменьшению токов полной пассивации.



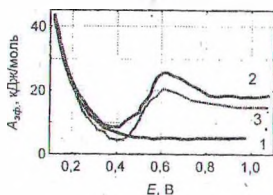
Аноды: 1, 2 – Cu-Sn, 3, 4 – АМК.
 Состав электролита, моль/л: 1, 3 – H₂SO₄ 1; 2, 4 – H₂SO₄ 1, NaCl 0,14.
 Температура 20°C.

Рисунок 3 – Потенциостатические анодные поляризационные кривые для сплава Cu-Sn и АМК

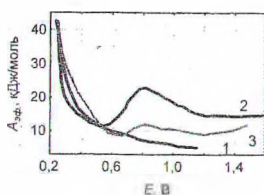
поляризационных кривых матричных сплавов (рисунок 5, таблица 1) позволяют предположить для процесса окисления сплава Cu-Sn в 1 М растворе H₂SO₄ два механизма: в две стадии (реакции 1, 2) с лимитирующей стадией отщепления первого электрона (реакции 1); в одну стадию с участием одного электрона (реакции 1 или 2):



а) АБК;



б) АКК;



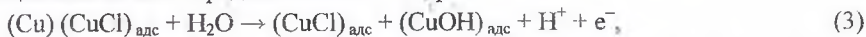
в) АЖК.

Состав электролита, моль/л: 1 – HCl 1; 2 – H₂SO₄ 1; 3 – H₂SO₄ 1, NaCl 0,3.

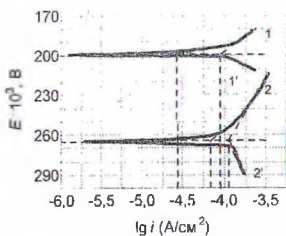
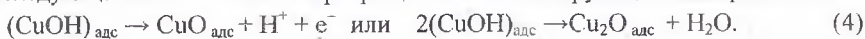
Рисунок 4 – Зависимость эффективной энергии активации анодного растворения АМК от потенциала поляризации

В сульфат-хлоридных растворах протекает двухстадийный двухэлектронный процесс со второй замедленной стадией. Ему предшествует ряд химических стадий с участием молекул воды, а также анионов хлора. При концентрациях Cl⁻ менее критической преобладает гидроксидный механизм растворения металлов, когда OH⁻-ионы катализируют, а Cl⁻-ионы ингибируют процесс. При концентрациях Cl⁻, превышающих критическую, начинает преобладать хлоридный

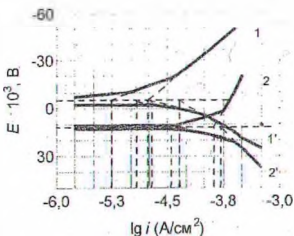
механизм, когда Cl^- -ионы катализируют, а OH^- -ионы ингибируют процесс ионизации металлической матрицы. Конкуренция молекул H_2O и ионов Cl^- при сорбции может быть представлена в виде процесса:



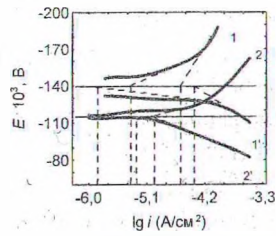
с последующими химическими превращениями ингибирующего интермедиата:



а) АБК



б) АКК



в) АЖК

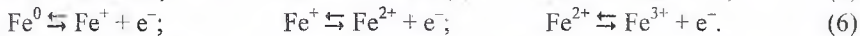
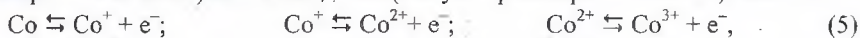
1, 2 – катодные кривые; 1', 2' – анодные кривые. Состав электролита, моль/л:
1, 1' – H_2SO_4 1, Cl^- 0,28; 2, 2' – H_2SO_4 1.

Рисунок 5 – Квазистационарные поляризационные кривые АМК в сернокислом электролите

Таблица 1 – Угловые коэффициенты катодных (b_k) и анодных (b_a) поляризационных кривых и кажущиеся коэффициенты переноса катодного (α) и анодного (β) процессов

Тип АМК	Состав электролита	Стационарный потенциал, В	Угловые коэффициенты		Кажущиеся коэффициенты переноса			
			b_k	b_a	α	β	$\alpha + \beta$	β/α
АБК	1М H_2SO_4	0,265	0,04	0,12	1,5	0,5	2	0,33
			0,12	0,12	0,5	0,5	1	1
	1М H_2SO_4 , 0,03М Cl^-	0,199	0,01	0,04	1,5			
			0,12	0,04	0,5	1,5	2	3
АКК	1М H_2SO_4	0,011	0,023	0,023	2,5	2,5	5	1
			0,023	0,074	2,5	0,8	3,3	0,33
			0,104	0,104	0,5	0,5	1	1
	1М H_2SO_4 , 0,03М Cl^-	-0,005	0,017	0,01				
			0,04	0,04	1,5	1,5	3	1
АЖК	1М H_2SO_4	-0,113	0,023	0,023	2,6	2,6	5,2	1
			0,056	0,023	1	2,6	3,6	2,6
	1М H_2SO_4 , 0,03М Cl^-	-0,14	0,019	0,006				
0,092			0,023	0,64	2,2	3	4	

Низкие значения угловых коэффициентов b_k и b_a на первом участке стационарных поляризационных кривых для сплавов Co–Cu–Sn и Fe–Cu–Sn (таблица 1) можно объяснить протеканием ряда химических стадий с участием молекул воды и анионов. В присутствии ионов СГ значения b_k и b_a уменьшаются. При концентрации хлорид-ионов менее критической преобладает гидроксидный механизм растворения электроотрицательной составляющей матричных сплавов, при более высокой концентрации СГ процесс ионизации кобальта и железа также протекает и по неpassивационному хлоридному механизму. При дальнейшем увеличении потенциала поляризации растворение сплава протекает в три стадии с участием трех электронов с замедленной стадией отщепления первого электрона (в случае растворения кобальта) или последнего (в случае растворения железа) по схемам:



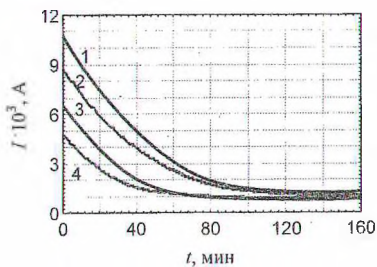
Значения кинетических параметров для третьего участка квазистационарных поляризационных кривых Co–Cu–Sn позволяют предположить протекание трехстадийного трехэлектронного процесса со второй лимитирующей стадией. В сульфатно–хлоридных растворах ионизация электроотрицательной составляющей матричных сплавов АКК и АЖК протекает с участием трех электронов со второй лимитирующей стадией в случае растворения кобальта, и третьей – в случае растворения железа. Данные РФА для образцов АМК, анодно поляризованных при потенциалах активного растворения, указывают на присутствие кислород- и хлорсодержащих фаз на поверхности электрода и подтверждают предложенные схемы анодного растворения матричных сплавов.

Данные РФА для образцов АМК, анодно поляризованных при потенциалах пассивации, показали, что в состав фазовых пленок, обуславливающих пассивацию анодов в серноокислом электролите, входят: для АБК – алмазы, Cu_2O , CuSO_4 , CuO ; для АКК – алмазы, эвтектоид CuSn , а также CoO , Co_3O_4 , CoOOH , CoSO_4 , Cu_2O , CuSO_4 ; для АЖК – алмазы, эвтектоид CuSn , FeO , Fe_3O_4 , FeOOH , FeSO_4 , Cu_2O , CuSO_4 , CuO . В сульфат-хлоридных средах на поверхности АМК формируется осадок малорастворимой соли CuCl .

Оценка устойчивости различных валентных форм ионов металлов связей на основе значений стандартных потенциалов соответствующих электрохимических полуреакций позволяет обосновать составы растворов рекуперации. Анализ рассчитанных термодинамических констант равновесия реакций ДПП и РПП с учетом возможности протекания процессов гидролиза и взаимодействия ионов различных металлов показал, что в равновесных многокомпонентных системах, содержащих ионы и соединения металлов матричных сплавов, в растворах H_2SO_4 наиболее устойчивыми формами являются Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} . Равновесие в системах $\text{Cu}-\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ смещено в сторону образования Cu_2O и Cu^{2+} , а в

системах $\text{Sn-Sn}^{2+}\text{-SnO}_2$ и Sn-SnO-SnO_2 – в сторону образования SnO_2 . Введение в раствор хлорид-ионов стабилизирует одновалентное состояние меди.

В **четвертой главе** представлены результаты сравнительной оценки физико-механических свойств стандартных алмазных порошков, используемых для изготовления алмазно-абразивного инструмента, и алмазных порошков, рекуперированных электрохимическим, химическим и термическим методами. По данным СЭМ, наибольшее количество примесей присутствует на поверхности термически рекуперированных алмазов (более 10 %). Доля примесей для алмазов, рекуперированных химическим методом, составляет 3–5 % поверхности зерна,



алмазные порошки, рекуперированные: 1, 2 – химическим методом; 3, 4 – электрохимическим методом. Состав электролита: 1, 3 – 1 М раствор HCl ; 2, 4 – 1 М раствор H_2SO_4 . Площадь поверхности насыпного анода 1 см^2 . Потенциал 1,5 В. Температура 20°C .

Рисунок 6 – Хроноамперограмма алмазного порошка в процессе тонкой очистки

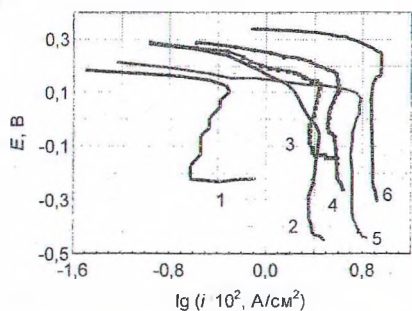
стандартным. Полученные данные свидетельствуют о возможности и целесообразности повторного использования рекуперированных алмазных порошков.

В **пятой главе** изложены данные по изучению возможности катодного извлечения металлов связи непосредственно в процессе рекуперации алмазов. На поляризационных кривых титанового электрода в растворах рекуперации (рисунок 7) наблюдается пик катодного тока, соответствующий процессу восстановления Cu^{2+} . Восстановление металлов группы железа протекает в области выделения водорода. Осаждение металлов происходит на предельных диффузионных токах, что обусловлено низким содержанием их ионов в электролите, и приводит к образованию дисперсных осадков. Установлено, что дополнительное введение в электролит ионов SO_4^{2-} и Cl^- увеличивает скорость осаждения металлов, что отчасти объясняется увеличением электропроводности и ионной силы раствора.

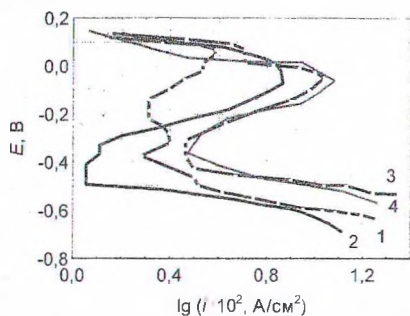
электрохимическим – менее 1 % поверхности зерна, что сопоставимо с содержанием примесей в исходном сырье. Более высокая степень очистки алмазов в процессе электрохимической рекуперации подтверждается измерениями удельного электросопротивления алмазных порошков, которое составляет для электрохимически, химически рекуперированных алмазов и исходного сырья 10^{13} , 10^8 и $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ соответственно. Кроме того, потенциостатическими исследованиями установлено (рисунок 6), что для электрохимически рекуперированных алмазов анодные токи на 50–60 % меньше, чем для химически рекуперированных.

Качественная оценка наличия и характера дефектов на единичных кристаллах, анализ фракционного, зернового составов и прочностных свойств показал, что алмазы, рекуперированные электрохимическим способом, имеют характеристики близкие к

Увеличение концентрации ионов металлов связок в электролите способствует увеличению скорости осаждения и формированию на катоде компактных мелкозернистых осадков. Анализ квазистационарных поляризационных кривых разряда и ионизации АМК (рисунок 5, таблица 1) показал, что катодное восстановление меди из сернокислых растворов рекуперации протекает по двум механизмам: в области стационарного потенциала – в две стадии с лимитирующей стадией присоединения второго электрона; при увеличении катодного потенциала – в одну стадию с образованием Cu^+ .



Содержание ионов Cu^{2+} , моль/л: 1 – 0,08; 2 – 0,16; 3 – 0, 23; 4 – 0,32; 5 – 0,40; 6 – 0,48. Аноды – АБК.



Содержание ионов Co^{2+} , моль/л: 1 – 0,07; 2 – 0,32; 3 – 0,97; 4 – 1,94. Аноды – АКК.

Рисунок 7 – Катодные поляризационные кривые титанового электрода в 1 М H_2SO_4 при температуре 25°C и скорости развертки 0,01 В/с

В сульфатно-хлоридных электролитах восстановление меди протекает в две стадии с замедленной стадией присоединения первого электрона. Восстановлению металлов группы железа из растворов рекуперации предшествует ряд химических превращений. Электрохимический процесс в растворах серной кислоты в области стационарного потенциала протекает по двум механизмам: в три стадии с замедленной стадией присоединения последнего электрона (в случае восстановления Co^{3+}) или первого электрона (в случае восстановления Fe^{3+}). При дальнейшем увеличении катодного потенциала – в три стадии со второй лимитирующей стадией. В сульфатно-хлоридных растворах процесс электрохимического восстановления протекает также в три стадии с замедленной второй стадией в случае восстановления Co^{3+} , и первой – в случае восстановления Fe^{3+} . Повышение температуры приводит к значительному увеличению предельных токов осаждения металлов, что позволяет использовать более широкий диапазон рабочих плотностей тока для получения компактных катодных осадков.

В шестой главе представлены результаты исследования влияния состава электролита и режимов электролиза на катодный и анодный выходы по току. Технологические параметры процесса рекуперации алмазов и металлов из АМК оптимизированы с использованием пакета прикладных программ STATISTICA.

Установленные зависимости показали, что для осуществления электрохимической рекуперации алмазов из АМК на основе сплавов Cu-Sn, Cu-Sn-Co, Cu-Sn-Fe целесообразно использовать 1–3 М растворы H_2SO_4 с добавкой до 0,3 М депассиватора Cl^- при температуре 30–50 °С, анодной плотности тока 4–6 А/дм², катодной плотности тока 0,5–2,5 А/дм², при перемешивании электролита путем перемещения анодного устройства. Для получения компактного осадка в состав электролита следует вводить: для АБК и АЖК – до 0,5 моль/л $CuSO_4$; для АКК – 0,17–5,0 моль/л $CoSO_4$. Это обеспечивает извлечение металлов с катодным выходом по току: для АЖК – 35–57 %, для АКК – 77–95 %, для АБК – 80–98 %. Полученные данные позволили разработать экологически безопасную комплексную технологию рекуперации алмазов и металлов связок из отходов алмазно-абразивного инструмента (рисунок 3), а также получить данные для проектирования электролизера-рекуператора и установки для рекуперации алмазов из отработанных шлифовальных кругов без разрушения их корпуса. Целесообразность использования предложенной технологии экономически обоснована: энергозатраты на рекуперацию алмазов и извлечение металлов связки не превышают 3–8 кВт·ч на 1 кг перерабатываемого сырья, а стоимость рекуперированных алмазов зависит от их содержания в связке и не превышает 10–15 % стоимости вновь синтезированных и извлеченных из спеков.



Рисунок 8 – Технологическая схема электрохимической рекуперации алмазов и металлов из отходов алмазно-абразивного инструмента

Разработанная технология и установка электрохимической рекуперации алмазов производительностью 80000 карат в год внедрены в НИИ порошковой металлургии. Разработана соответствующая технологическая документация, внедрены мощности по рекуперации алмазов электрохимическим методом, изготовлены опытно-промышленные партии рекуперированных алмазных порошков, которые прошли успешные приемочные испытания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Методами хроновольтамперометрии впервые определены области потенциалов активного анодного растворения и пассивации матричных сплавов Cu–Sn, Cu–Sn–Co и Cu–Sn–Fe и АМК на их основе в кислых средах, зависящие от состава АМК, ионного состава электролита, температурного и гидродинамического режимов. Установлено влияние ионного состава электролита на смещение характерных точек анодных поляризационных кривых АМК, позволяющее оптимизировать состав электролитов рекуперации. Экспериментально доказано, что наибольшее активирующее влияние на скорость анодного растворения АМК оказывают анионы Cl^- при концентрациях, превышающих критическую (для АБК – 0,04 моль/л; для АЖК – 0,02 моль/л; для АКК – 0,01 моль/л). В растворах H_2SO_4 для сплавов Cu–Sn–Co и Cu–Sn–Fe на начальном этапе наблюдается процесс *селективного* растворения их электроотрицательной составляющей. При прохождении через межфазную границу критического заряда (23 – 25 Кл/см² для АКК и 27 – 30 Кл/см² для АЖК) процесс становится равномерным. При низких потенциалах и более развитой поверхности сплавов возможно псевдоселективное растворение этих композиций. Наличие алмазов в составе АМК приводит к увеличению скорости анодного процесса в сульфатно-хлоридных электролитах в области активного растворения в 1,3 – 1,4 раза и ее снижению в зоне пассивации в 1,1 – 1,2 раза [1–А — 6–А; 8–А, 11–А, 12–А, 18–А, 21–А, 23–А—25–А, 29–А, 31–А, 33–А — 36–А].

2. Анализ зависимостей эффективных энергий активации анодных процессов от величины анодных потенциалов для АМК показал, что для всех типов матричных сплавов в области потенциалов активного анодного растворения (0,20 – 0,50 В) процесс лимитируется электрохимической стадией ($A_{эф} = 25 - 40$ кДж/моль), а в активно-пассивной области и в зоне пассивации – диффузией ($A_{эф}$ менее 20 кДж/моль).

На основании данных потенциостатических исследований предложены механизмы анодного растворения АМК в активной области. Растворение матричного сплава Cu–Sn в растворах H_2SO_4 протекает *равномерно* по двум механизмам: в две стадии при участии двух электронов с лимитирующей стадией отщепления первого электрона; и в одну стадию при участии одного электрона с образованием ионов промежуточной валентности. В сульфатно-хлоридных растворах при концентрациях Cl^- менее 0,04 моль/л растворение сплава Cu–Sn протекает преимущественно по *гидроксидному* механизму; при концентрациях хлорид-ионов более 0,04 моль/л преобладает *хлоридный* двухстадийный двухэлектронный механизм ионизации с замедленной стадией отщепления второго электрона.

В растворах H_2SO_4 электрохимическое окисление электроотрицательных составляющих сплавов Cu–Sn–Co и Cu–Sn–Fe протекает по *гидроксидному* механизму в три стадии с участием трех электронов. В случае растворения кобальта в области стационарных потенциалов лимитирующей является первая стадия, а при смещении потен-

циала в область положительных значений – вторая. Растворение железа протекает с замедленной стадией отщепления последнего электрона. В сульфатно-хлоридных растворах при содержании ионов СГ более 0,01 моль/л для АКК и более 0,02 моль/л для АЖК преобладает *хлоридный* трехстадийный механизм ионизации с участием трех электронов с замедленной стадией отщепления второго электрона для АКК и последнего электрона для АЖК.

Установлены составы фазовых пассивных пленок АМК в серноокислом электролите (для АБК – алмазы, Cu_2O , CuSO_4 , CuO ; для АКК – алмазы, эвтектоид CuSn , оксиды, гидроксиды и соли кобальта и меди: CoO , Co_3O_4 , CoOOH , CoSO_4 , Cu_2O , CuO , CuSO_4 , CuCl ; для АЖК – алмазы, эвтектоид CuSn , FeO , Fe_3O_4 , FeOOH , FeSO_4 , Cu_2O , CuCl , CuSO_4 , CuO), позволяющие обосновать механизмы растворения матричных сплавов в области пассивации и оптимизировать технологические параметры процесса рекуперации алмазов [4–А — 8–А, 23–А, 24–А, 30–А, 36–А].

3. Анализ рассчитанных значений термодинамических констант равновесия реакций ДПП и РПП для многокомпонентных равновесных систем на основе металлов связок в растворах рекуперации с учетом возможности протекания процессов гидролиза и взаимодействия ионов различных металлов показал, что наиболее устойчивыми формами продуктов окисления являются Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cu_2O , CuCl , SnO_2 . Присутствие хлорид-ионов в растворе стабилизирует одновалентное состояние меди [7–А — 9–А, 23–А, 24–А, 26–А].

4. Методами хроновольтамперометрии установлены области потенциалов, соответствующие процессам селективного катодного восстановления поливалентных металлов, входящих в состав АМК, из кислых растворов рекуперации (для меди в интервале 0,0–0,4 В; для металлов группы железа – (–0,25)–0,0 В). Определено, что в растворах H_2SO_4 катодное восстановление меди протекает по двум механизмам: в две стадии со второй лимитирующей стадией, а также в одну стадию с участием одного электрона. В сульфатно-хлоридных средах восстановление меди протекает в две стадии с замедленной стадией присоединения первого электрона. Восстановление из растворов рекуперации металлов группы железа протекает по двум механизмам: в три стадии с замедленной стадией присоединения последнего электрона в случае восстановления Co^{3+} и первого электрона в случае восстановления Fe^{3+} , а также в одну стадию с участием одного электрона. В сульфатно-хлоридных растворах процесс катодного восстановления протекает в три стадии с лимитирующей стадией присоединения второго электрона в случае восстановления Co^{3+} , и первого – в случае восстановления Fe^{3+} . Введение в растворы рекуперации дополнительных количеств ионов металлов связок способствует формированию на катоде компактных осадков и увеличению скорости восстановления металлов максимально в 10–15 раз [13–А, 14–А, 16–А, 19–А, 20–А, 32–А, 37–А — 40–А].

5. Сравнение физико-механических свойств алмазных порошков, рекуперированных электрохимическим, химическим и термическим методами, а также

стандартных алмазных порошков показало, что электрохимическая обработка обеспечивает тонкую очистку алмазов от поверхностных примесей и внутрикристаллических включений, а также позволяет получать алмазные порошки с высоким удельным сопротивлением (более 10^{13} Ом·м) и низким содержанием примесей (менее 1 % поверхности зерна). Использование в процессе электрохимической рекуперации 1–3 М растворов кислот при температурах до 60 °С позволяет избежать окисления поверхности алмазов и получать алмазные порошки с дисперсностью, дефектностью и прочностными свойствами, близкими к стандартным [10–А, 17–А, 22–А, 27–А].

6. Оптимизированы технологические параметры, впервые разработаны способы и технологическая схема процессов электрохимической рекуперации алмазов и металлов из АМК на основе связок Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn. Разработана и внедрена новая экологически безопасная ресурсосберегающая технология электрохимической рекуперации алмазов из лома и отходов инструментального производства с одновременным извлечением металлов связки в виде катодных осадков или химических соединений, пригодных для дальнейшего использования [4–А, 5–А, 11–А, 37–А — 40–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработаны экологически безопасная комплексная электрохимическая технология рекуперации алмазов с одновременным извлечением металлов связки в виде катодных осадков или химических соединений, пригодных для дальнейшего использования, а также технологический проект опытного участка (технологическая часть), включающий технологические инструкции процесса извлечения алмазов из отходов инструмента на бронзовой, железной и кобальтовой связках. Разработаны конструкции электролизера-рекуператора и установки для рекуперации алмазов из отработанных шлифовальных кругов без разрушения их корпуса. В НИИ порошковой металлургии созданы и внедрены мощности по рекуперации алмазов из отходов алмазного инструмента электрохимическим методом, изготовлены опытно-промышленные партии электрохимически рекуперированных алмазов, которые прошли успешные приемочные испытания. Целесообразность использования предложенной технологии экономически обоснована расчетом энергозатрат на рекуперацию алмазов и извлечение металлов связки, которые не превышают 3–8 кВт·ч на 1 кг перерабатываемого сырья. При использовании предлагаемого способа достигается извлечение металлов с катодным выходом по току для различных типов связок: АЖК – 35–57 %, АКК – 77–95 %, АБК – 80–98 %. Стоимость рекуперированных алмазов зависит от их содержания в связке и не превышает 10–15 % от стоимости исходных материалов [4–А, 5–А, 11–А, 37–А — 40–А].

Разработанная технология может быть использована для электрохимической очистки синтетических алмазных порошков и выделения металлов-катализаторов в виде катодных осадков [3–А, 15–А, 16–А, 19–А—21–А, 25–А, 28–А, 35–А, 43–А], а также очистки фуллеренов и углеродных нанотрубок от продуктов синтеза.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в научных журналах и сборнике трудов

1-А. Курило, И.И. Исследование влияния природы электролита на процесс анодного растворения алмазно-металлических композиций / И.И. Курило, И.М. Жарский, В.Б. Дроздович // Труды Белор. гос. технолог. ун-та. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 1994. – Вып. II. – С. 17–21.

2-А. Курило, И.И. Электрохимическая рекуперация алмазов из алмазно-бронзовых композиций / И.И. Курило, И.М. Жарский, В.Б. Дроздович // Порошковая металлургия: Респ. межведомств. сборник научн. трудов. – 1995. – Вып. 18. – С. 121–127.

3-А. Дроздович, В.Б. Исследование химического и электрохимического разложения металл-углеродных спеков синтеза алмазов / В.Б. Дроздович, И.И. Курило // Порошковая металлургия: Респ. межведомств. сборник научн. трудов. – 1998. – Вып. 21. – С. 34–37.

4-А. Курило, И.И. Электрохимическая переработка отходов алмазного инструмента на основе кобальтовых связей / И.И. Курило, И.М. Жарский, В.Б. Дроздович // Порошковая металлургия: Респ. межведомств. сборник научн. трудов. – 1998. – Вып. 21. – С. 38–41.

5-А. Курило, И.И. Электрохимическая рекуперация алмазов из отработанного инструмента на основе железных связей / И.И. Курило, И.М. Жарский, В.Б. Дроздович // Порошковая металлургия: Респ. межведомств. сборник научн. трудов. – 2000. – Вып. 23. – С. 28–32.

6-А. Курило, И.И. Изучение анодного поведения алмазно-металлических композиций на основе железных матриц в кислых средах / И.И. Курило, И.М. Жарский, В.Б. Дроздович // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2001. – Вып. IX. – С. 84–89.

7-А. Курило, И.И. Изучение особенностей анодного растворения сплава Cu–Sn в активной области / И.И. Курило, И.М. Жарский // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2002. – Вып. X. – С. 122–128.

8-А. Курило, И.И. Особенности анодного растворения Fe–Cu–Sn сплавов / И.И. Курило, И.М. Жарский // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 63–66.

9-А. Курило, И.И. Устойчивость продуктов анодного окисления сплава Co–Cu–Sn в кислых средах / И.И. Курило, И.М. Жарский // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 1. – С. 48–53.

Материалы конференций

10-А. Курило, И.И. Электрохимическая рекуперация и тонкая очистка алмазных порошков / И.И. Курило, И.М. Жарский, В.Б. Дроздович // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: материалы докл. II научно-технич. конф., Гродно,

8–9 октября 1996 г.: в IV ч. / НАН Беларуси, УО «ГрГУ»; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 1997. – Ч. II. – С. 288–296.

11–А. Курило, И.И. Комплексная электрохимическая переработка некондиционного алмазного инструмента / И.И. Курило, И.М. Жарский, В.Б. Дроздович // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: материалы междунар. научно-техн. конф., Минск, 27–28 октября 1997 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 1997. – С. 161–163.

12–А. Курило, И.И. Электрохимическая очистка синтетических алмазов от углеродсодержащих примесей и металлов-катализаторов / И.И. Курило, В.Б. Дроздович, Р.И. Карпович // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: материалы междунар. научно-техн. конф., Минск, 27–28 октября 1997 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 1997. – С. 164–166.

13–А. Курило, И.И. Комбинированные локальные системы очистки, утилизации, регенерации для процессов гальвано- и химикелирования / И.И. Курило, И.М. Жарский, В.Б. Дроздович // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: материалы междунар. научно-техн. конф., Минск, 27–28 октября 1997 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 1997. – С. 194–196.

14–А. Курило, И.И. Извлечение металлов связки в процессе электрохимической рекуперации алмазов из отходов инструментального производства / И.И. Курило, В.Б. Дроздович, Р.И. Карпович, И.М. Жарский // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: материалы третьей научно-техн. конф., Гродно, 25–26 июня 1998 г.: в IV ч. / НАН Беларуси, УО «ГрГУ»; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 1999. – Ч. II. – С. 58–67.

15–А. Черник, А.А. Применение систем на основе хрома (VI) для химической и электрохимической очистки синтетических алмазов от углеродсодержащих примесей / А.А. Черник, И.И. Курило, И.М. Жарский // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск 9–10 ноября 2000 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2000. – С. 246–249.

16–А. Курило, И.И. Электрохимический рециклинг металлов-катализаторов и рабочих растворов очистки алмазов от продуктов синтеза / И.И. Курило, И.М. Жарский, А.А. Черник // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 окт. 2001 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2001. – С. 42–43.

17–А. Курило, И.И. Влияние электрохимической обработки на технические характеристики рекуперированных алмазов / И.И. Курило, И.М. Жарский, А.А. Черник // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 окт. 2001 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2001. – С. 72–75.

18–А. Курило, И.И. Переработка лома и отходов алмазного инструмента / И.И. Курило, И.М. Жарский, В.Б. Дроздович // Современные электрохим. технологии в машиностроении: статьи и тезисы докл. III междунар. научно-практ. семинара, Иваново, 25–26 окт. 2001 г. / ИГХТУ; редкол.: Е.М. Румянцев [и др.]. – Иваново, 2001. – С. 72–73.

19–А. Курило, И.И. Очистка синтетических алмазных порошков с одновременной регенерацией рабочего раствора / И.И. Курило, И.М. Жарский, А.А. Черник // Современные электрохим. технологии в машиностроении: статьи и тезисы докл. III междунар. научно-практ. семинара, Иваново, 25–26 окт. 2001 г. / ИГХТУ; редкол.: Е.М. Румянцев [и др.]. – Иваново, 2001. – С. 73–74.

20–А. Курило, И.И. Извлечение каталитически активных металлов из продуктов синтеза алмазов / И.И. Курило, И.М. Жарский // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докл. 5–й Междун. науч.-техн. конф., Гродно, 25–26 июня 2002 г. / НАН Беларуси, УО «ГрГУ»; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2002. – С. 86–87.

21–А. Курило, И.И. Кинетика анодного растворения металл-углеродных композиций в кислых окислительных средах / И.И. Курило, А.А. Черник, И.М. Жарский // Новые технологии в химической промышленности: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 20–22 ноября 2002 г.: в 2 ч. / УО «БГТУ»; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2002. – Ч. 2. – С. 101–103.

22–А. Курило, И.И. Тонкая очистка алмазных порошков / И.И. Курило, И.М. Жарский // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск 26–28 ноября 2003 г. / УО «БГТУ»; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2003. – С. 383–384.

23–А. Курило, И.И. Устойчивость различных валентных форм продуктов анодного растворения сплавов Fe–Cu–Sn в кислых средах / И.И. Курило, И.М. Жарский // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы междунар. науч.-технич. конф., Минск, 16–18 ноября 2005 г. / УО «БГТУ»; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2005. – С. 201–203.

24–А. Курило, И.И. Продукты анодного окисления сплава Co–Cu–Sn / И.И. Курило, И.М. Жарский // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы междунар. науч.-технич. конф., Минск, 5–7 декабря 2006 г.; в 2 ч. / УО «БГТУ»; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2006. – Ч. 1. – С. 201–203.

Тезисы докладов

25–А. Дроздович, В.Б. Малоотходная, экологически безопасная электрохимическая очистка кластерных алмазов с использованием редокс-систем с двойным переносом заряда / В.Б. Дроздович, И.И. Курило, С.Е. Жданович // 15 Менд. съезд по

общей и прикл. химии: тез. докл., Минск, 1993 г.: в 4 т. – Минск: Навука і тэхніка. 1993. – Т.1. – С. 347–348.

26–А. Жарский, И.М. Эффективность использования комбинированных локальных систем очистки, утилизации, регенерации в гальваническом производстве и производствах печатных плат / И.М. Жарский, И.И. Курило, В.Б. Дроздович // 15 Менд. съезд по общей и прикл. химии: тез. докл., Минск, 1993 г.: в 4 т. – Минск: Навука і тэхніка, 1993. – Т. 1. – С. 350–351.

27–А. Курило, И.И. Электрохимическая рекуперация и тонкая очистка алмазных порошков / И.И. Курило, И.М. Жарский, В.Б. Дроздович // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: тезисы докл. II научно-технич. конф., Гродно, 8–9 октября 1996 г. / НАН Беларуси, УО «ГрГУ»; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 1996. – С. 183.

28–А. Курило, И.И. Очистка синтетических алмазных порошков от металл- и углеродсодержащих примесей / И.И. Курило, В.Б. Дроздович // Новые материалы и технологии: материалы третьей Респ. науч.-техн. конф., Минск, 21–22 мая 1998 г. / Материалы, технологии, инструменты. – Т. 3, № 2. – С. 54.

29–А. Курило, И.И. Электрохимическая рекуперация алмазов и металлов связи из отходов инструментального производства / И.И. Курило, В.Б. Дроздович // Новые материалы и технологии: материалы третьей Респ. науч.-техн. конф., Минск, 21–22 мая 1998 г. / Материалы, технологии, инструменты. – Т. 3, № 2. – С. 58.

30–А. Дроздович, В.Б. Особенности анодной обработки многослойных композиций цветных металлов в кислых средах / В.Б. Дроздович, Р.И. Карпович, И.М. Жарский, И.И. Курило // 16 Менд. съезд по общей и прикл. химии: тез. докл., Москва, 1998 г.: в 3 т. / НПИО ИОХ РАН – Москва, 1998. – Т. 2. – С. 58.

31–А. Курило, И.И. Электрохимическая переработка отходов инструментального производства с извлечением алмазов и цветных металлов / И.И. Курило, И.М. Жарский, В.Б. Дроздович // 16 Менд. съезд по общей и прикл. химии: тез. докл., Москва, 1998 г.: в 3 т. / НПИО ИОХ РАН – Москва, 1998. – Т. 2. – С. 103–104.

32–А. Курило, И.И. Извлечение металлов связи в процессе электрохимической рекуперации алмазов из отходов инструментального производства / И.И. Курило, В.Б. Дроздович, Р.И. Карпович, И.М. Жарский // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: тезисы третьей научно-техн. конф., Гродно, 25–26 июня 1998 г.: / НАН Беларуси, УО «ГрГУ»; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 1998. – С. 309.

33–А. Курило, И.И. Вскрытие алмазов из абразивного инструмента в нитрат-нитритных растворах / И.И. Курило, И.М. Жарский // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докл. 5-й междуна. науч.-техн. конф., Гродно, 25–26 июня 2002 г. / НАН Беларуси, УО «ГрГУ»; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2002. – С. 93.

34–А. Курило, И.И. Рекуперация технических алмазов / И.И. Курило, И.М. Жарский // XVII Менделеевский съезда по общей и прикладной химии: тезисы докл., Казань, 21–26 сент. 2003 г.: в 5т. / КНЦ РАН – Казань: типогр. «Центр операт. печ.», 2003. – Т. 1. – С. 487.

35–А. Курило, И.И. Электрохимическое окисление металлических составляющих продуктов синтеза алмазов / И.И. Курило, И.М. Жарский, А.А. Черник // XVII Менделеевский съезда по общей и прикладной химии: тезисы докл., Казань, 21–26 сент. 2003 г.: в 5т. / КНЦ РАН – Казань: типогр. «Центр операт. печ.», 2003. – Т. 1. – С. 488.

36–А. Курило, И.И. Анодное окисление сплава на основе оловянистой бронзы / И.И. Курило, И.М. Жарский // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докл., Москва, 21–26 сент. 2007 г.: в 5т. / НПИО ИОХ РАН – Москва, 2007. – Т. 1. – С. 297.

Патенты

37–А. Способ рекуперации алмазов из некондиционного абразивного и режущего инструмента на основе бронзовой связки: пат. 2321 Респ. Беларусь, МПК6 С 01 В 31/06, С 25 В 1/00 / В.Б. Дроздович, И.И. Курило, И.М. Жарский, Р.И. Карпович; заявитель БГТУ. – № а 96042; заявл. 12.04.96; опубл. 30.09.98 // Афіцыйны бюл. / Дзяржаўны патэнтны камітэт. – 1998. – № 3. – С. 47.

38–А. Способ рекуперации алмазов из некондиционного абразивного и режущего инструмента на основе бронзовой связки: пат. 2120406 Российская Федерация, МПК6 С 01 В 31/06, С 25 В 1/00 / В.Б. Дроздович, И.И. Курило, И.М. Жарский, Р.И. Карпович; заявитель БГТУ. – № а 96106989; заявл. 12.04.96; опубл. 20.10.98 // Бюл. / Российское агентство патентам и товарным знакам. – 1998. – № 29. – С. 106.

39–А. Способ рекуперации алмазов из отработанного абразивного и режущего инструмента или отходов его производства на металлической связке: пат. 3529 Респ. Беларусь, МПК 6 С 01В 31/06, С 25В 1/00 / В.Б. Дроздович, И.И. Курило, И.М. Жарский, Р.И. Карпович; заявитель БГТУ. – № а 970376; заявл. 11.07.97; опубл. 30.09.2000 // Афіцыйны бюл./ Дзяржаўны патэнтны камітэт. – 2000. – № 3. – С. 48.

40–А. Способ рекуперации алмазов из отходов инструментального производства и отработанного абразивного инструмента на основе кобальтовой связки: пат. 5373 Респ. Беларусь, МПК7 С 01В 31/06, С 25В 1/00 / В.Б. Дроздович, И.И. Курило, И.М. Жарский, Р.И. Карпович; заявитель УО “БГТУ”. – № а 970351; заявл. 30.06.97; опубл. 30.09.2003 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2003. – № 4. – С. 96.

РЕЗЮМЕ

Курило Ирина Иосифовна

Электрохимическое извлечение алмазных порошков и металлов из алмазно-металлических композиций

Ключевые слова: синтетические алмазы, алмазно-металлические композиции (АМК), сплавы, оловянистая бронза, кобальт, железо, рекуперация, электролиз, пассивация, кинетика, механизмы анодного растворения.

Цель работы: установить кинетические особенности и механизмы анодных и катодных процессов, протекающих при электрохимическом растворении матричных сплавов Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn и АМК на их основе в кислых электролитах, изучить влияние ионного состава электролита на возможность образования и устойчивость различных валентных форм ионизированных металлов, изучить физико-механические свойства электрохимически рекуперированных алмазных порошков, на основании полученных данных разработать экологически безопасную комплексную технологию рекуперации алмазов и металлов из лома и отходов инструментального производства.

Объекты исследования: промышленные АМК на основе сплавов: а) Cu–Sn (медь – 80 масс. %, олово – 20 масс. %); б) Co–Cu–Sn (кобальт – 71,8 масс. %, медь – 8,8 масс. %, олово – 1,2 масс. %, карбиды хрома и титана – 18,2 масс. %); в) Fe–Cu–Sn (железо – 60 масс. %, медь – 32 масс. %, олово – 8 масс. %), – содержащие от 0 (матричные сплавы) до 50 % алмазов.

Методы исследования: электрохимические методы (одиночная и циклическая вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, стационарные потенциостатические и гальваностатические измерения), рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, методы оценки физико-механических свойств алмазных порошков (зернового и фракционного состава, показателя прочности, удельного электросопротивления).

Изучены кинетические закономерности и механизмы электродных процессов, протекающих при электрохимическом растворении матричных сплавов Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn и АМК на их основе в кислых электролитах. Изучено влияние состава сплава, величины анодного потенциала, ионного состава электролита и развитости поверхности АМК на скорость анодного процесса. Установлена термодинамическая вероятность образования в растворах рекуперации устойчивых форм продуктов анодного растворения. Выявлены общие закономерности катодного осаждения металлических компонентов из растворов рекуперации. Проведена сравнительная оценка физико-механических свойств алмазных порошков, рекуперированных различными методами. Оптимизированы технологические параметры процесса, разработана и внедрена экологически безопасная ресурсосберегающая технология электрохимической рекуперации алмазов из лома и отходов инструментального производства.

РЭЗІЮМЭ

Курыла Ірына Іосіфаўна

Электрахімічнае вылучэнне алмазных парашкоў і металаў з алмазна-металічных кампазіцый

Ключавыя словы: сінтэтычныя алмазы, алмазна-металічныя кампазіцыі (АМК), сплавы, алавянiстая бронза, кобальт, жалеза, рэкуперацыя, электrolіз, пасівацыя, кінетыка, механізмы аноднага роспуску.

Мэта даследавання: вызначыць кінетычныя асаблівасці і механізмы анодных і катодных працэсаў, што працякаюць пры электрахімічным роспуску матрычных сплаваў Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn і АМК на іх аснове ў кіслых электралітах, вывучыць уплыў іоннага саставу электраліту на верагоднасць атрымання і ўстойлівасць розных валентных форм іанізаваных металаў, вывучыць фізіка-механічныя ўласцівасці электрахімічна рэкупераваных алмазных парашкоў, на падставе атрыманых даных распрацаваць экалагічна бяспечную комплексную тэхналогію рэкуперацыі алмазаў і металаў з лому і адыходаў інструментальнай вытворчасці.

Аб'екты даследавання: прамысловыя АМК на аснове сплаваў: а) Cu–Sn (медзь – 80 мас. %, волава – 20 мас. %); б) Co–Cu–Sn (кобальт – 71,8 мас. %, медзь – 8,8 мас. %, волава – 1,2 мас. %, карбіды хрому і тытану – 18,2 мас. %); в) Fe–Cu–Sn (жалеза – 60 мас. %, медзь – 32 мас. %, волава – 8 мас. %), – якія змяшчаюць ад 0 (матрычныя сплавы) да 50 % алмазаў.

Метады даследавання: электрахімічныя метады (адзіночная і цыклічная вольтампераметрыя з лінейным разгортваннем патэнцыялу, стацыянарныя патэнцыястатычныя і гальванастатычныя вымярэнні), рэнтгенафазавы аналіз, сканіруючая электронная мікраскапія, метады ацэнкі фізіка-механічных уласцівасцей алмазных парашкоў (зернявога і фракцыйнага складу, паказальніка трываласці, удзельнага электрасупраціўлення).

Вызначаны кінетычныя заканамернасці і механізмы электродных працэсаў, што працякаюць пры электрахімічным роспуску матрычных сплаваў Cu–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Sn і АМК на іх аснове ў кіслых электралітах. Вывучаны уплыў саставу сплаву, велічыні аноднага патэнцыялу, іоннага саставу электраліту і ступені развіцця паверхні АМК на скорасць аноднага працэсу. Устаноўлена верагоднасць утварэння ў растворы рэкуперацыі ўстойлівых форм прадуктаў аноднага роспуску. Выяўлены агульныя заканамернасці катоднага выдзялення металічных кампанентаў. Праведзена параўнальная ацэнка фізіка-механічных уласцівасцей алмазных парашкоў, рэкупераваных рознымі метадамі. Аптымізаваны тэхналагічныя параметры працэсу, распрацавана і атрымала ўкараненне ў вытворчасць экалагічна бяспечная комплексная тэхналогія рэкуперацыі алмазаў і металаў з лому і адыходаў інструментальнай вытворчасці.

RESUME

Kurilo Irina Iosifovna

Electrochemical recuperation of diamond powders and metals from diamond-metal compositions

Keywords: synthetic diamonds, diamond-metal compositions (DMC), alloys, tin bronze, cobalt, iron, recuperation, electrolysis, passivation, kinetic, mechanisms of anode dissolution.

Aim of study: The work purpose: to establish kinetic features and mechanisms of the anodic and cathodic processes proceeding at electrochemical dissolution of matrix alloys and DMC on the basis of systems Cu-Sn, Co-Cu-Sn, Fe-Cu-Sn in acid electrolytes, to study influence of ionic structure of electrolyte on probability of formation and stability of various valent forms of the ionized metals, to study physics-mechanical properties of electrochemical extractive diamond powders, on the basis of received given to develop ecologically safe complex technology recuperation of diamonds and metals from metal scrape.

Objects of research: industrial DMC on the basis of alloys: a) Cu-Sn (copper - of 80 weights. %, tin - of 20 weights. %); Co-Cu-Sn (cobalt - of 71,8 weights. %, copper - of 8,8 weights. %, tin - of 1,2 weights. %, carbides of chrome and titan - of 18,2 weights. %); Fe-Cu-Sn (iron - of 60 weights. %, copper - of 32 weights. %, tin - of 8 weights. %), - containing from 0 (matrix alloys) till 50 % diamonds.

Research methods: X-ray analysis, scanning electronic microscopy, electrochemical methods (single and cyclic voltammetry with a linear scanning of a potential, stationary potentiostatic and galvanostatic measurements), methods of an estimation of physical-mechanical properties of diamond powders (grain and fractional structure, an strength index, specific electroresistance).

The kinetic laws and mechanisms of the electrode processes of electrochemical oxidation of matrix alloys and DMC on the basis of systems Cu-Sn, Co-Cu-Sn, Fe-Cu-Sn in acid electrolytes are studied. The influence of structure of an alloy, sizes of anode potential, ionic structure of electrolyte and degree of development of surface DMC on the speed of anode process are studied. The probability of formation in solutions of recuperation steady forms of products of anode dissolution is established. The general laws of cathodic reduction of metal components from solution of recuperation are revealed. The comparative estimation of physics-mechanical properties of diamond powders recuperated by various methods is spent. Technological parameters of process are optimised, the ecologically safe and high-effective technology of electrochemical recuperation diamonds and metals from metal scrape of tool manufacture is developed and introduced.

Научное издание

Курило Ирина Иосифовна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ
И МЕТАЛЛОВ ИЗ АЛМАЗНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Ответственный за выпуск И.И. Курило

Подписано в печать 03.11.2008. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Гарниту-
ра Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,6. Уч.-изд. л. 1,6.

Тираж 60 экз. Заказ 437.

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006, Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006, Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.