

И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;

А.А. Черник, доц., канд. хим. наук;

И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук (БГГУ, г. Минск)

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕКОНДИЦИОННОГО АЛМАЗНО-АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ БРОНЗОВЫХ СВЯЗОК

В настоящее время синтетические алмазные порошки находят широкое применение в различных областях техники: при изготовлении абразивного инструмента и паст, медицинского инструмента, получении электролитических композиционных покрытий, производстве резинотехнических изделий, в электронной промышленности, в камнеобработке, стеклообработке и строительной индустрии.

В Республике Беларусь объемы потребления только наиболее крупными потребителями алмазного инструмента для камнеобработки и стройиндустрии составляют порядка 350 тыс. карат. Учитывая, что доля алмазов, остающаяся в связке инструмента, вышедшего из строя вследствие износа, составляет 8–15% от исходного содержания, объем алмазного сырья, находящегося в отходах, по республике составляет около 200–300 тыс. карат в год. В настоящее время в республике создана новая отрасль по производству синтетических алмазов. Однако работы по рекуперации алмазов не потеряли своей значимости, так как вторичные рекуперированные алмазы значительно дешевле вновь синтезированных и извлеченных из спеков.

Высокая стоимость синтетических алмазов и устойчивая потребность промышленности в алмазном сырье, отсутствие в РБ производств, занимающихся переработкой алмазного инструмента, обуславливают необходимость разработки высокоэффективных технологий рекуперации алмазов и цветных металлов из лома и отходов инструментального производства. Широко распространенные в настоящее время химические методы рекуперации имеют ряд существенных недостатков: использование агрессивных экологически опасных растворов; образование экологически опасных побочных продуктов растворения, включая тяжелые металлы, нитрозные газы, хлор, фтор и т.д.; безвозвратная потеря больших количеств реагентов; процессы химического растворения трудноуправляемы и могут существенно изменять поверхностные свойства алмазов; крайне затруднена утилизация отработанных многокомпонентных растворов.

Термические методы рекуперации алмазов для некоторых типов связок неприемлемы ввиду высоких температур плавления и значительного окисления алмазов (при повышении температуры выше

1125-1175 К в контакте с металлами группы железа масса алмазом уменьшается в 2-3 раза). Наиболее перспективным является использование электрохимического способа рекуперации алмазов из бракозного и некондиционного абразивного инструмента.

Целью настоящего исследования является установление кинетических особенностей и механизмов анодных и катодных процессов, протекающих при электрохимическом растворении полиметаллических композиций, содержащих синтетические алмазные порошки, влияния электрохимической обработки на физико-механические свойства рекуперированных алмазных порошков, разработка экологически безопасной комплексной технологии рекуперации алмазов с одновременным извлечением металлов связки в виде катодных осадков или химических соединений пригодных для дальнейшего использования.

Объектом исследования являлись промышленные алмазно-металлические композиции (АМК), содержащие от 0 (матричные сплавы) до 50% алмазов зернистостью 315/400, на основе связки: а) бронзовых (медь – 80%, олово – 20%) – АБК; б) кобальто-бронзовых (кобальт – 71,8%, медь – 8,8%, олово – 1,2%, титан – 2%, хлорид кобальта – 0,2%, карбид хрома – 16%) – АКК; в) железно-бронзовых (железо – 51%, никель – 9%, медь – 32%, олово – 8%) – АЖК;

Электрохимическими (хроновольтамперометрия, потенциогальваностатический, кулонометрический), химическими методами исследований изучены кинетические особенности анодного растворения алмазно-металлических композиций на основе бронзовых, кобальтовых, железных матриц в кислых окислительных и неокислительных средах. Выбор кислых электролитов ($\text{pH} \leq 1$) обусловлен тем, что их использование позволяет проводить процессы анодного растворения с высокими скоростями, уменьшить пассивационные процессы на поверхности АМК, избежать образования малорастворимых соединений металлов связки в объеме раствора.

Проведенные исследования показали, что для промышленной реализации процесса рекуперации наиболее оптимальным является использование сернокислого электролита. Как показали хроновольтамперометрические исследования для АБК в сернокислых растворах при потенциалах 0,1 – 0,4 В наблюдается область активного растворения металлической матрицы. При потенциалах 0,75 – 1,90 В наблюдается область пассивации. А при 1,90 В образец переходит в транспассивное состояние и начинается процесс активного выделения водорода. При обратном ходе на потенциодинамической кривой в области потенциалов от 0,7 до 0,28 В также наблюдаются пики анодного тока, свидетельствующие о процессе стадийного растворения пассивных

пленок. В катодной области происходит процесс осаждения металлов. Процесс выделения водорода протекает при потенциалах отрицательнее $-0,56$ В.

Хроновольтамперометрическое исследование процесса анодного растворения АКК в 1 М H_2SO_4 показало, что процесс активного растворения кобальтовой матрицы с образованием Co^{2+} наблюдается в области потенциалов $0,040 - 0,34$ В. Постепенное уменьшение плотности тока от Фладе-потенциала до потенциала начала выделения кислорода ($E = 1,28 - 1,32$ В) вызвано большей скоростью роста толщины барьерной пленки по сравнению со скоростью процесса ионизации кобальта.

На анодных поляризационных кривых для АЖК в сернокислых растворах и электролитах железнения при $\text{pH} < 1$, наблюдается два максимума, характеризующие процессы растворения железа и меди. Увеличение скорости развертки позволяет зафиксировать стадийный характер ионизации металлов. Значительное анодное перенапряжение объясняется наличием инертной фазы. В области транспассивации наблюдается процесс выделения кислорода.

Повышение температуры до 60°C ведет к увеличению скорости растворения АМК во всех исследованных электролитах в среднем на $30 - 50\%$ в основном за счет увеличения скорости электрохимической стадии, а также увеличения растворимости продуктов анодной реакции. Это приводит к тому, что при повышенных температурах реакции окисления протекают с анодным контролем, практически без диффузионных ограничений. Кроме того, при повышении температуры интенсифицируются процессы диссоциативной адсорбции воды, что приводит к увеличению степени заполнения поверхности АМК ионами OH^- и, соответственно, скорости ионизации металлических компонентов.

Установлено, что высокие концентрации ионов металлов в электролите приводят к усилению пассивационных процессов, однако позволяют катодно утилизировать металлические составляющие связок. Негативное влияние повышенного содержания ионов металлов на анодные процессы компенсируется введением депассиваторов, увеличением температуры электролита и интенсификацией гидродинамического режима.

Установлено, что анионы хлора принимают непосредственное участие в акте ионизации металлов связки, в последующей химической реакции комплексообразования, в устранении пассивационных процессов. Определены критические концентрации ионов депассиваторов, которые составляют, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$: для бронзовых связок -

1-1,5, для железных - 0,4-0,6, для кобальтовых - 0,2-0,4. Установлены критические концентрации ионов металлов, превышение которых приводит к солевой пассивации и снижению скорости анодного растворения АМК, однако способствует формированию на катоде компактных металлических осадков. Негативное влияние повышенного содержания ионов металлов связки на анодные процессы компенсируется введением депассиваторов, увеличением температуры электролита и интенсификацией гидродинамического режима.

Проведенные исследования позволили оптимизировать режимы электролиза и составы электролитов для различных типов АМК. Исследованные зависимости катодного и анодного выходов по току от состава электролита и режимов электролиза показали, что для осуществления электрохимической рекуперации алмазов из АМК различного состава целесообразно использовать растворы H_2SO_4 (1-3 М) с добавкой депассиватора СГ (до 0,3 М).

Для получения компактного осадка в состав электролита входят: для АБК и АЖК - до 0,5 моль/л ионов меди; для АКК - 0,17-5,0 моль/л сульфата кобальта. Температура электролита - 30-50 °С. Анодная плотность тока - 4-6 А/дм². Катодная плотность тока - 0,5-2,5 А/дм². В качестве катода используют титан с гладкой поверхностью, который ввиду пассивации обеспечивает легкость съема катодного осадка, обладает высокой коррозионной стойкостью и длительным ресурсом работы. Для устранения пассивирующего влияния инертной фазы (алмазов), разрушения адсорбционных оксидных и солевых слоев и устранения диффузионно-миграционных ограничений целесообразно увеличивать скорость потока электролита путем организации движения анода в режиме возвратно-поступательных движений.

С целью изучения возможности повторного использования рекуперированных алмазных порошков были изучены их физико-механические свойства. Проведенные исследования показали, что электрохимическая обработка алмазов в процессе рекуперации способствует удалению поверхностных примесей и внутрикристаллических включений и 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 низкоконцентрированных растворов кислот при низких температурах позволяет избежать окисления поверхности алмазов и получать алмазные порошки с характеристиками зернового состава, дефектностью кристаллов и прочностными свойствами, близкими к стандартным. Проведенные исследования явились

теоретической основой для разработки экологически безопасных комплексных технологий рекуперации алмазов с одновременным извлечением металлов связки в виде катодных осадков или химических соединений, пригодных для дальнейшего использования.

Разработанная экологически безопасная комплексная технология электрохимической рекуперации позволяет:

- рекуперировать алмазы из полиметаллических связок различного качественного и количественного состава;
- исключить повышенные силовые и тепловые нагрузки на алмазоносный слой;
- получать алмазы зернистостью на уровне исходного материала;
- предотвратить образование побочных агрессивных продуктов;
- позволяет селективно извлекать металлы связки;
- использовать менее агрессивные разбавленные электролиты;
- многократно использовать рабочие растворы путем организации рецикла "рекуперация – регенерация отработанных рабочих растворов";
- автоматизировать процесс рекуперации;
- в процессе электрохимической рекуперации при необходимости на алмазных зернах может быть сохранен лакирующий слой с увеличением его адгезионных свойств, или проведена тонкая очистка с удалением поверхностных и внутрикристаллических включений.

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. 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 исходного содержания в связке и не превышает 10–15% от стоимости вновь синтезированных.