

*В. Б. Дроздович, И. И. Курило,
И. М. Жарский, канд. хим. наук, Р. И. Карпович (БГТУ)*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕКУПЕРАЦИЯ АЛМАЗОВ ИЗ АЛМАЗНО-БРОНЗОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Возрастающие потребности в абразивном инструменте и алмазных порошках, их высокая стоимость обуславливают поиск высокоэффективных, экологически безопасных технологий рекуперации алмазов и других сверхтвёрдых материалов из отработанного и бракованного алмазного инструмента.

Основной недостаток наиболее распространённых в настоящее время химических и термических методов рекуперации — использование крайне агрессивных, высоколетучих, токсичных веществ, высоких температур и давлений.

Сегодня одно из перспективных направлений — это разработка экологически безопасных электрохимических технологий рекуперации алмазов из отработанного инструмента на основе электропроводных связок [1]. При использовании электрохимических методов возможно не только избежать вышеперечисленных недостатков, но и исключить повышенные силовые нагрузки на алмазоносный слой, предотвратить образование агрессивных побочных продуктов, сохранить в работоспособном состоянии корпуса инструмента и извлечь в виде катодного осадка ценные цветные металлы, входящие в состав связок.

Цель данной работы — исследование процесса электрохимической рекуперации алмазов из отработанного инструмента на основе бронзовых связок путем их анодного растворения.

В качестве исследуемых образцов использовались промышленные алмазно-металлические сегменты на основе сплава медь — олово (Cu — 80%, Sn — 20%), содержащие алмазы зернистостью 315/400. Предварительная подготовка электродов проводилась согласно ГОСТу 9.305-84, размеры которых подбирались исходя из необходимых соотношений анодной и катодной площадей. Определение металлов в растворе проводилось фотометрическим и титриметрическим методами.

Непосредственно для электрохимической рекуперации алмазов из промышленных образцов отработанного алмазно-абразивного инструмента разработана лабораторная установка, основой которой является электролизер-рекуператор, представляющий собой модульную конструкцию. Такая конструкция позволяет проводить исследования с образцами различного состава, различной конфигурации, в моно- и биполярном режимах. При необходимости в электролизерах-рекуператорах предусматривается воз-

возможность разделения анодного и катодного пространств ионообменной мембраной или другими полупроницаемыми материалами. В конструкции электролизера предусмотрены организация различных гидродинамических и температурных режимов, контроль электродных и мембранного потенциалов.

Для проведения необходимых исследований разработано устройство, представляющее собой перфорированную титановую емкость с секцией загрузки исходных образцов, сборки электрохимически инертного шлама и алмазного порошка. Степень перфорации составляла 70%. Равномерное распределение тока достигалось специальными токопроводами. При этом в процессе электролиза контролировалось распределение потенциала по толщине и высоте загрузки.

Процесс электролитического растворения алмазно-металлических композиций проводился в гальваностатическом режиме. Основными критериями выбора составов базовых рабочих сред явились следующие требования: предотвращение процессов пассивизации анодов и обеспечение необходимой скорости растворения; предотвращение образования агрессивных побочных продуктов, доступность и экологическая безопасность; возможность регенерации электролита; высокая растворимость компонентов связки; минимальное шламообразование; катодное извлечение металлов связки в виде порошкообразных и компактных осадков.

На основании вышеизложенного, целесообразно исследовать процесс анодного растворения отработанного алмазного инструмента в электролитах, близких по составу электролитам бронзирования и меднения.

Как показали исследования, процесс анодного растворения исходных образцов в триполифосфатном электролите, который в ряде случаев используется непосредственно для электролитического бронзирования, осложнен процессами частичной или полной солевой пассивацией. Рентгенофазовый анализ показал, что причиной пассивации является образование малорастворимых устойчивых полифосфорных соединений примерного состава $\text{Na}_3\text{CuP}_3\text{O}_{10}$, прочно адсорбированных по всей поверхности образцов. При этом максимальная скорость растворения достигает $9,8 \cdot 10^{-2}$ мг/ч при плотности тока 3 А/дм^2 . Дальнейшие исследования процесса растворения в этом электролите нецелесообразно из-за крайне низких выходов по току (рис. 1).

Как следует из данных, представленных на рис. 1, 2, растворение бронзовой связки наиболее эффективно происходит в серноокислых растворах и некоторых электролитах бронзирования и меднения в присутствии комплексообразователей и депассиваторов.

Необходимо отметить, что в серноокислом электролите ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$) для плотностей тока от $3,0$ до 15 А/дм^2 максимальный выход по току достигает 104%. При этих весьма высоких для промышленной реализации анодных плотностях тока даже при температуре 20°C скорость растворения с поправкой на инертную фазу достигает 120 мг/ч .

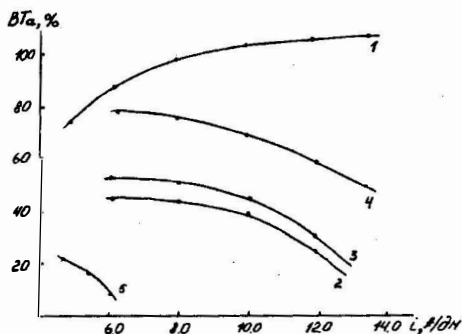
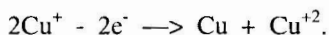


Рис. 1. Зависимость анодного выхода по току алмазно-металлических композиций от плотности тока. Состав раствора. 1/л: 1— H₂SO₄ 100; 2— H₂SO₄ 100, Cu⁺² 20; 3— H₂SO₄ 100, Cu⁺² 20, NH₄⁺ 10 м.л./л; 4— H₂SO₄ 100, Cu⁺² 20. Cl 5; 5— Na₅P₃O₁₀ 200

Важным моментом с точки зрения кинетики является превышение выхода по току 100% в расчете на двухвалентную медь и олово. Это обстоятельство позволяет утверждать о стадийности анодного растворения с образованием одновалентной меди, ее последующим электрохимическим окислением и диспропорционированием в кислых сульфатных растворах по реакции [2]:



Константа равновесия для этих форм меди при температуре 25°C составляет $X \cdot 10^{-4}$, ток обмена $(2,5-10) \cdot 10^{-5}$ А/дм².

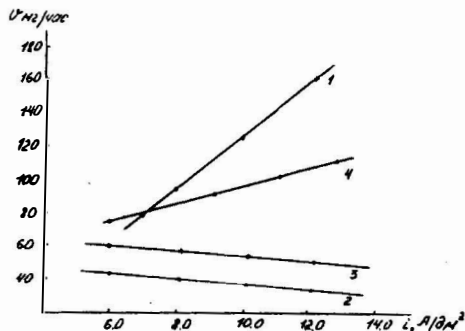


Рис. 2. Зависимость скорости анодного растворения алмазно-бронзовых композиций от плотности тока. Нумерация кривых соответствует составу растворов на рис. 1

Несмотря на высокие скорости анодного растворения алмазно-бронзовых композиций в сернокислых растворах, при потенциалах положительнее 0,6...0,7 В наблюдается пассивация поверхности образцов, вызванная замедленным отводом продуктов растворения (Cu⁺, Cu⁺², Sn⁺², Sn⁺⁴). Как

показали рентгенофазовые и электрохимические исследования, пассивация в области потенциалов 0,7...1,8 В обусловлена образованием оксидных пленок меди нестехиометрического состава. Механизм образования и свойства оксидных пленок Cu рассмотрены, в частности, в работе [3].

В серноокислом электролите бронзирования выход по току составляет 22-42%, скорость растворения — 44,2 мг/ч при весьма высоких анодных плотностях тока 8-10 А/дм² (рис. 1, 2). Наличие инертной фазы в бронзовой связке, как следует из вышеприведенных данных, существенно снижает скорость растворения и служит, по всей вероятности, центром адсорбции кислорода и кристаллизации продуктов растворения связки, преимущественно соединений меди.

Для интенсификации процесса растворения бронзовых связок в электролите бронзирования исследовано влияние комплексообразователей и депассиваторов. Как следует из рис. 2, присутствие в электролите комплексообразователя — иона аммония приводит к незначительному увеличению скорости анодного растворения меди. Это объясняется стадийностью процесса растворения меди, включающем в себя как электрохимическое окисление меди до одно-, а затем и двухвалентного состояния, так и внутрисферную химическую стадию образования в приэлектродной области аммиачных комплексов меди. В присутствии ионов аммония более глубоко протекает процесс солевой пассивации.

Присутствие в электролите хлорид-ионов значительно увеличивает скорость анодного растворения бронзовой связки, что говорит о хороших депассивирующих свойствах данной добавки. С точки зрения адсорбционной теории пассивации [4], ионы хлора препятствуют образованию кислородного барьера, блокирующего поверхность образцов. При этом скорость анодного процесса достигает 80-90 мг/ч с выходом по току до 76% (см. рис. 1, 2).

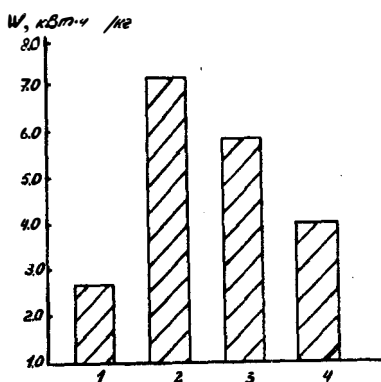


Рис. 3. Удельные энергозатраты при электрохимическом растворении алмазно-бронзовых композиций. Нумерация соответствует составу растворов на рис. 1

Исследования показали, что при стабильном гидродинамическом режиме ($Re = 2300$) скорость анодного растворения в зависимости от плот-

ности тока для всех случаев описывается практически линейной зависимостью. Повышение температуры и интенсификация гидродинамического режима в значительной степени изменяют кинетику анодных процессов, способствуя интенсивному растворению пассивных солевых пленок. Кроме того, выделение кислорода при этом происходит при потенциалах положительнее 2,0 В, что способствует устранению кислородной пассивации алмазно-металлических композиций.

Одним из важнейших параметров для промышленной реализации процесса электрохимической рекуперации отработанного алмазосодержащего инструмента является величина удельных энергозатрат. Предварительная оценка энергозатрат в случае использования различных рабочих растворов и гальваностатического режима растворения представлена на диаграмме (рис. 3). Из представленных данных сделаем вывод, что энергозатраты при растворении бронзовых связок близки к энергозатратам заключительных операций электролитического рафинирования гидроэлектрометаллургического производства меди и олова.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить некоторые кинетические параметры, оптимизировать состав базовых рабочих сред, оценить влияние различных добавок, температурного и гидродинамического режимов, величины токовой нагрузки на процесс анодного растворения алмазно-бронзовых композиций, показали высокую эффективность электрохимической рекуперации алмазов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 58-95610 Япония, МКИ³ C01B31/06. Извлечение алмаза из боя алмазного инструмента. Оpubл. 07.06.83.
2. Справочник по электрохимии./ Под ред. Сухотина А.М. — М.-Л.: Химия, 1981.
3. Дроздович В.Б., Курило И.И., Жарский И.М., Карпович Р.И. Исследование возможности создания рецикла «травление-регенерация» для отработанных травильных растворов на основе персульфата аммония.// Труды БТИ. Сер. 3. — Мн., 1993. С. 51-55.
4. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. — Л.: Химия, 1981.