

УДК 666.1: 621.9.025.7.004.8

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕКУПЕРАЦИЯ АЛМАЗОВ ИЗ ОТРАБОТАННОГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗНЫХ СВЯЗОК*

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

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

Изучены процессы селективного и псевдоселективного анодного растворения алмазно-металлических композиций на основе железа в кислых хлоридных средах, и процессы катодного извлечения металлов связки. Оптимизированы технологические параметры процесса рекуперации алмазов из некондиционного инструмента.

Введение. Проблема ресурсосбережения на первый план выдвигает задачу разработки высокоэффективных технологий комплексной переработки промышленных отходов, в частности, отработанного и бракованного алмазно-абразивного инструмента на основе железных матриц.

Анализ свойств связок на основе металлов группы железа и известных технологий их переработки с целью рекуперации алмазов из отходов абразивного и режущего инструмента показал, что использование термических методов рекуперации недопустимо из-за высоких температур плавления металлической матрицы [1].

Химические методы рекуперации алмазов из отходов абразивного и режущего инструмента на железо-никелевых связках основаны на использовании минеральных кислот (HCl , HNO_3 , HClO_4) и их смесей, высококонцентрированных растворов солей (FeCl_3 , CuCl_2) [2-4]. Основным недостатком химических методов – однократное использование крайне агрессивных, экологически опасных, высококонцентрированных растворов, применение повышенных температур. В процессе рекуперации в результате химического взаимодействия окислителя с металлами связки происходит изменение состава рабочего раствора, образование газообразных высокотоксичных трудноулавливаемых побочных продуктов. Реализация процесса требует оборудования повышенной герметичности и

коррозионной стойкости.

Задачей данной работы является исследование электрохимических методов рекуперации алмазов из данного типа связок [3-5] с целью разработки высокоэффективных экологически безопасных технологий.

Методы исследований. В качестве исследуемых образцов использовали алмазосодержащие сегменты на связке марки М6-14 (МЖ) следующего состава, %: Fe – 51, Ni – 9, Cu – 32, Sn – 8. Матрица связки состоит из железосодержащей фазы переменного состава (Fe 53-92%, Ni 4-9%, Cu 3-29%), твердого раствора Sn, Fe и Ni в меди (Sn 5%, Fe 2%, Ni 9%), эвтектоида (Cu 39%, Sn 37%, Ni 21%, Fe 3%).

В качестве катода в процессе электрохимической рекуперации использовали гладкий титан марки ВТ1-0. Для получения надежных экспериментальных данных об анодном поведении исследуемых композиций обновляли поверхность электрода срезом тонкого поверхностного слоя непосредственно в растворе [6]. В этом случае обеспечивается высокая чистота межфазного слоя от микропримесей, содержащихся в растворе, и реализуется воспроизводимое исходное состояние поверхности, что устраняет влияние случайных факторов и позволяет выделить воздействие на скорость процесса только тех переменных, влияние которых необходимо изучить. Электрохимические исследования проводились с помощью потенциостата ПИ-50-1 и двухкоординатного графопостроителя марки ПДД-1.

* Работа выполнена в рамках ГНТП «Алмазы». Задание 6.05.

+ Автор, с которым следует вести переписку.

Скорость развертки потенциала $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Все потенциалы, приведенные в работе, относятся к шкале нормального водородного электрода. Активизация гидродинамического режима обеспечивалась с помощью магнитной мешалки ММ-5. Температурные режимы поддерживались с помощью термостата УТУ-2/77 с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Изменение величины pH, электродные потенциалы контролировались с помощью pH-метра-милливольтметра типа pH-150 с точностью $\pm 1 \text{ мВ}$. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод при температуре опытов. Состав пассивных пленок на исследуемых образцах определялся рентгенофазовым анализом.

Результаты исследований. В ходе электрохимических исследований установлено, что значение бесточного потенциала алмазно-металлических композиций на основе железа в соляно-кислом электролите составляет $+0,586 \text{ В}$. Это свидетельствует о протекании электрохимической коррозии образцов, обусловленной образованием микрогальванических пар (Fe-Cu, Ni-Cu, Sn-Cu). Морфологические наблюдения показали, что с увеличением времени контакта образца с раствором значительно увеличивается степень развития поверхности за счет образования микро- и макропор при ионизации более электроотрицательной составляющей металлической связи.

Анодная поляризация значительно усиливает процесс селективной коррозии. Установлено, что в процессе электрохимического растворения алмазно-железных композиций в

солянокислом электролите при $\text{pH} < 1$ в гальваностатическом режиме при объемной плотности тока $1,2 \text{ А} \cdot \text{л}^{-1}$ и анодной плотности тока $7,8 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ анодный потенциал изменялся от $-0,21 \text{ В}$ в начале электролиза до $+0,46 \text{ В}$ через 26 ч работы (рис. 1). Это обусловлено преимущественным растворением металлов группы железа, сопровождающимся обогащением поверхности образца инертной электроположительной электропроводной фазой. Ионизация металлов группы железа в кислых хлоридных и сульфатных средах протекает по механизму комплексообразования и анионы электролита, в том числе образующиеся при диссоциативной адсорбции воды ионы гидроксидов, участвуют в электрохимических стадиях электродной реакции наряду с молекулами воды [7]. Несмотря на то, что анодный потенциал отрицательнее равновесного потенциала $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ растворения чистой меди, в этот период возможен и процесс ионизации меди. Это объясняется тем, что доля анодной поверхности, занимаемая электроположительным компонентом и пропорциональная его поверхностной концентрации, постоянно возрастает, что приводит к увеличению парциального тока растворения меди [8]. Установлено, что растворение меди в хлоридных средах протекает с образованием комплексов типа $[\text{CuCl}_m]_{(m-1)}$, в сульфатных – стадийно до двухвалентного состояния. В сульфат-хлоридных средах растворение металлов связи протекает по нескольким параллельным реакциям, что согласуется с литературными данными [9].

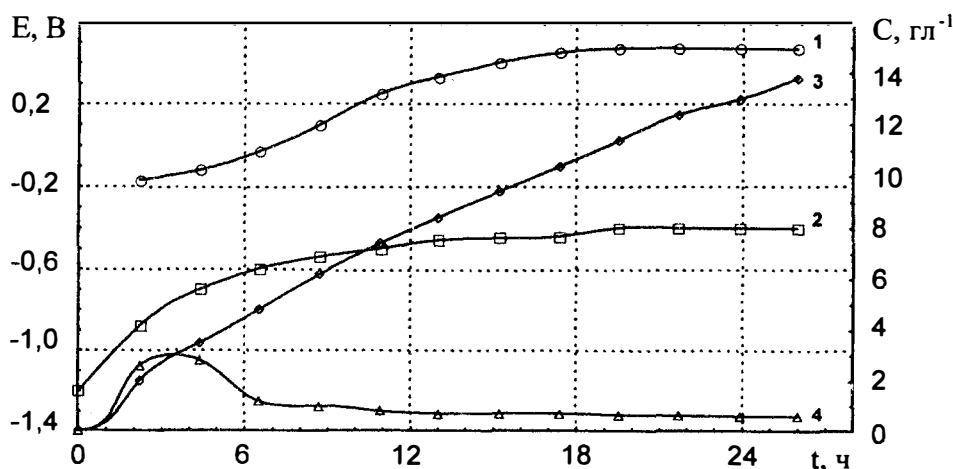


Рис. 1. Изменение электродных потенциалов и концентрации металлов связи в процессе рекуперации алмазов: 1 – анодный потенциал, 2 – катодный потенциал, 3 – концентрация железа, 4 – концентрация меди. Состав фонового электролита, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$: HCl 35,5. Плотность тока ($\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$): анодная – 7,8; катодная – 1,0. Температура 25°C

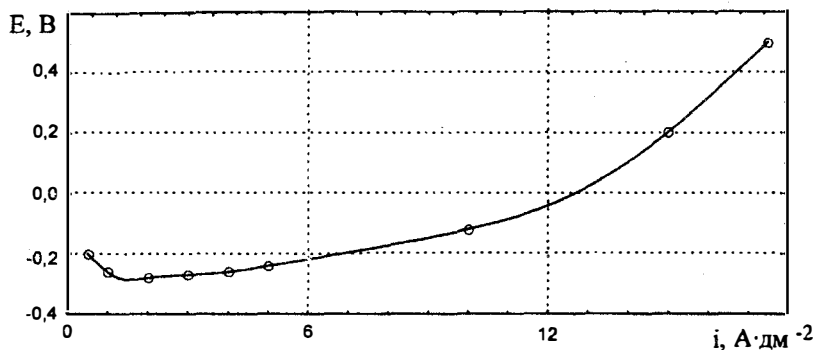


Рис. 2. Зависимость анодного потенциала алмазно-железной композиции от плотности тока

Важным фактором, влияющим на скорость декристаллизации, является концентрация в электролите ионов хлора. При низких рН, где концентрация ионов OH^- и доля занятой ими поверхности незначительны, отрицательное влияние хлорид-ионов на скорость процесса ионизации металлов матрицы в сернокислом электролите наблюдается при концентрации хлорид-ионов меньше критической $0,4-0,6 \text{ г·л}^{-1}$. Введение хлорид-ионов в количествах выше критической концентрации сдвигает потенциал Фладе в область положительных значений, повышает токи растворения и токи пассивации.

Обогащение поверхности алмазно-металлической композиции медью сопровождается образованием шламов меди, карбидов, алмазов, а также появлением новых фаз с повышенным содержанием меди (оксидов, гидроксидов, солей), металлической меди. Предположения о механизме анодного растворения исследуемых образцов с образованием новых поверхностных металлических фаз и кислородсодержащих соединений переменной валентности полностью подтвердили данные рентгенофазового анализа поверх-

ности, полученной в режиме потенциостатической поляризации.

Установлено, что при недонапряжении на межфазной границе в поверхностном слое наблюдается вторичное электрохимическое восстановление продуктов растворения меди и ее сплавов (псевдоселективное растворение алмазно-металлической композиции). Процессы псевдоселективного растворения в значительной мере зависят от времени контакта образца с электролитом. Используя метод обновления поверхности срезом тонкого слоя, установлено, что псевдоселективное растворение для непористых образцов наблюдается при плотностях тока менее 12 А·дм^{-2} , для композиций с развитой поверхностью – менее 1 А·дм^{-2} . При псевдоселективном растворении металлических составляющих связок и процесс растворения протекает через пленку меди.

Выявленные кинетические особенности анодного растворения алмазно-металлических композиций на основе железа позволяют объяснить характер изменения анодного потенциала, выхода по току и скорости растворения с увеличением анодной плотности

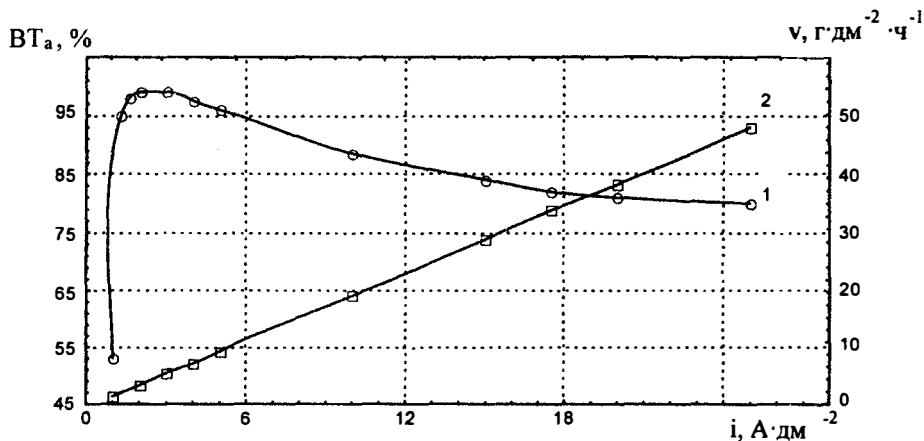


Рис. 3. Зависимость выхода по току и скорости растворения алмазно-железной композиции от плотности тока: 1 – анодный выход по току; 2 – скорость растворения

тока i_a (рис. 2, 3). Кроме того, необходимо учесть эффект зависимости анодного выхода по току и скорости ионизации металлов от времени контакта образцов с раствором, т.е. от изменения степени развития поверхности. Установлено, что процесс самопроизвольной селективной коррозии металлических компонентов связки в кислых средах приводит к увеличению скорости растворения в 2-5 раз и объясняет экстремальную зависимость $ВТ_a$.

Важным аспектом является то, что процесс анодного растворения происходит без кислородной деполяризации. Однако это не исключает участие в процессе химического растворения металлических матриц растворенного кислорода.

Хроновольтамперометрические исследования в катодной области потенциалов для титанового электрода в 1 М HCl и в солянокислом рабочем электролите, содержащем ионы металлов связки, показали, что изменение состава рабочего раствора в процессе рекуперации приводит к смещению потенциала выделения водорода в область отрицательных значений на 0,4 В (рис. 4). Катодное осаждение металлов из рабочего электролита наблюдается при потенциалах, отрицательнее -0,35 В, и протекает на предельных токах совместно с процессом выделения водорода.

В процессе рекуперации алмазов в солянокислом электролите катодный потенциал изменялся от -1,12 В в начале работы до -0,47 В через 26 ч работы (см. рис. 1). Это объясняется изменением состава электролита и, следовательно, различными катодными реакциями. В процессе электролиза при плотности тока $1 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ на катоде формируется дисперсный осадок меди с выходом по току 35,3%. Химический анализ катодного осадка показал, что 10-15% меди присутствуют в окисленной форме. Снижение катодной плотности тока до $0,05\text{-}0,07 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ способствует при этих

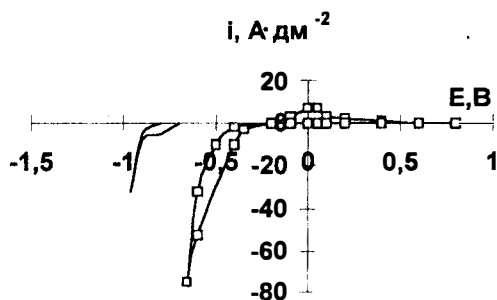


Рис. 4. Хроновольтамперограммы для титана в солянокислых растворах: 1 – HCl 35,5; 2 – HCl 35,5, Fe²⁺ 13,0, Cu²⁺ 0,6. Скорость развертки 20 мВ·с⁻¹. Температура 25°С

объемных концентрациях меди формированию компактного мелкокристаллического осадка. Использование точечного титанового катода ($i_k=145 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$) позволяет получать на катоде дендритообразный осадок металлов, содержащий 44% Fe и 56% Cu.

В режиме стационарного электролиза при соотношении катодных и анодных плотностей тока 1:1 на катоде наблюдается активное выделение водорода и увеличение pH раствора с 0,09 до 4,45 за 26 ч работы. При этом в объеме раствора наблюдалось образование гидроксидов Fe (III), которые легко удаляются фильтрацией.

Для оценки эффективности процесса рекуперации алмазов из алмазно-металлических композиций на основе железа использовали величину удельных энергозатрат. Характер изменения энергозатрат для различных составов электролитов представлен на рис. 5.

Выводы. Таким образом, проведенные исследования позволили установить особенности электрохимического поведения алмазно-металлических композиций на основе железа в кислых хлоридных средах. Определена критическая концентрация депассиватора ($0,4\text{-}0,6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$). Установлено, что селективное растворение металлов группы железа, значительно усиливающееся при анодной поляризации, приводит к увеличению пористости образца, обогащению поверхностной зоны инертной фазой, медью и ее соединениями и образованию шламов алмазов, меди, карбидов и гидридов металлов. Увеличение степени развития поверхности, зависящее от времени контакта с раствором и количества прошедшего электричества, определяет условия псевдоселективного растворения связок, способствует увеличению скорости анодного растворения в 2-5 раз, объясняет экстремальную зависимость анодного выхода по току от плотности тока. Показано, что контактное

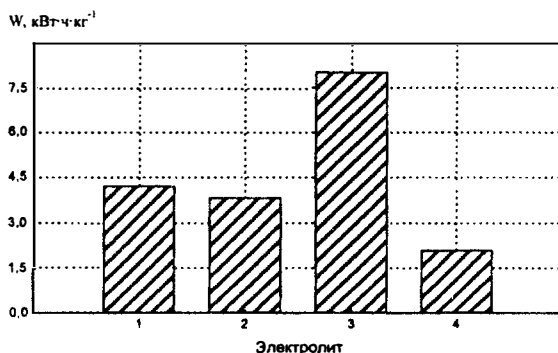


Рис. 5. Удельные энергозатраты на переработку алмазно-железных композиций: 1 – H₂SO₄ 100; 2 – H₂SO₄ 100, Cl 2; 3 – сернокислый электролит железнения; 4– HCl 35,5

осаждение меди при анодной поляризации для непористых образцов наблюдается при плотностях тока менее $12 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$, для композиций с развитой поверхностью – менее $1 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$. Установлены оптимальные режимы извлечения металлов связки в виде катодных осадков и химических соединений, пригодных для дальнейших исследований. Определено, что удельные энергозатраты на электрохимическую рекуперацию алмазов из алмазно-металлических композиций на основе железа не превышают $6,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Полученные данные могут быть положены в основу разработки технологии электрохимической рекуперации алмазов из отходов абразивного инструмента на основе железных связок.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

i – плотность тока ($\text{А}\cdot\text{дм}^{-2}$); E – электродный потенциал (В); W_a – анодный выход по току (%); v – скорость растворения ($\text{г}\cdot\text{дм}^{-2}\cdot\text{час}^{-1}$); t – время (ч); W – удельные энергозатраты на переработку алмазно-железных композиций ($\text{кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$); C – концентрация компонентов ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кизиков Э. Д., Чепелева В. П., Новикова Л. М., Лень С. Ю. Коррозионная стойкость алмазно-металлических композиций // *Сверхтвердые материалы* (1985), N5, 17–20
2. Рубан Л. А. Рекуперация алмазного порошка из изношенного алмазного инструмента // *Стекло и керамика* (1976), N11, 33
3. Кугель Т. У., Иванова М. Л. Извлечение алмазов из продуктов синтеза.: Обзор пат. // *Алмазы и сверхтвердые материалы* (1982), N8, 12–13
4. Исаев Р. Н. Способы извлечения алмазов из различных материалов и методы их очистки // *Сверхтвердые материалы* (1989), N2, 30–34
5. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Базалий Г. А., Сохина Л. А. Влияние электрохимической обработки алмазов на их свойства // *Сверхтвердые материалы* (1985), N6, 13–15
6. Бек Р. Ю., Рогожников Н. А., Косолапов Г. В. Кинетика анодного растворения золота в цианистых электролитах и состав межфазного слоя // *Электрохимия* 33 (1997), N2, 131–137
7. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Москва: Металлургия (1976)
8. Зарицын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. О неравновесности поверхностного слоя при анодном растворении гомогенных сплавов // *Электрохимия* 30 (1994), N4, 544–565
9. Введенский А. В., Маршаков И. К. Начальный этап анодного растворения Си, Au-сплавов в хлоридных и сульфатных растворах // *Электрохимия* 33 (1997), N3, 298–307

Kurilo I. I., Drozdovich V. B., Zharsky I. M.

Electrochemical recuperation of diamonds from the used tools on the base of iron binders.

The processes of selective and pseudo-selective anodic dissolution of diamond-metal composition on the base of iron in chloride media, and processes of cathodic extraction of the metals of the binder have been studied. Technological parameters of recuperation of diamonds from the used tools have been optimized.

© И. И. Курило, В. Б. Дроздович, И. М. Жарский, 2000.