

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



(19) **ВУ** (11) **3529**

(13) **C1**

(51)⁶ **C 01B 31/06,
C 25B 1/00**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПАТЕНТНЫЙ
КОМИТЕТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

(54) **СПОСОБ РЕКУПЕРАЦИИ АЛМАЗОВ ИЗ ОТРАБОТАННОГО
АБРАЗИВНОГО И РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА ИЛИ ОТХОДОВ ЕГО
ПРОИЗВОДСТВА НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКЕ**

(21) Номер заявки: 970376
(22) 1997.07.11
(46) 2000.09.30

(71) Заявитель: Белорусский государственный
технологический университет (ВУ)
(72) Авторы: Дроздович В.Б., Курило И.И.,
Карпович Р.И. (ВУ)
(73) Патентообладатель: Белорусский государственный
технологический университет (ВУ)

(57)

1. Способ рекуперации алмазов из отработанного абразивного и режущего инструмента или отходов его производства на металлической связке, содержащей по меньшей мере железо, медь и олово, включающий электрохимическое растворение металлической связки в водном электролите, **отличающийся** тем, что в качестве электролита используют хлоридно-сульфатный электролит, содержащий, г/л:

соляную кислоту	30-40
серную кислоту	20-100
фторид-ионы	5-10
аминоуксусную кислоту	0,4
препарат ОС-20	1,0
воду	остальное,

растворение ведут при плотности тока 100-2000 А/м², температуре 40-60 °С и вибрации анодного устройства до содержания ионов железа в растворе 50-60 г/л, при этом медь и олово осаждают на титановом катоде с гладкой поверхностью.

2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что электролит после рекуперации подвергают химической регенерации и возвращают в процесс.

(56)

1. Сверхтвердые материалы. - 1989. - № 2. - С.30-37.
2. SU 1528727 А1, МПК⁴ С01В 31/06, С25В 1/00, 1989 (прототип).

Изобретение относится к производству абразивного и режущего инструмента на металлической связке электрохимическим методом и может быть использовано при рекуперации алмазов и других сверхтвердых материалов из некондиционного инструмента или отходов его производства.

Известны различные химические методы рекуперации алмазов из отработанного и бракованного инструмента на основе металлических связок или отходов его изготовления. Большинство из них основано на использовании минеральных кислот (HCl, HNO₃, HClO₄) и их смесей, высококонцентрированных растворов солей (FeCl₃, CuCl₂) [1]. Основным недостатком химических методов является 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.

Наиболее близким к предлагаемому способу по технической сущности и достигаемому результату является способ рекуперации алмазов из технологического передела проката и отработанного и бракованного

ВУ 3529 С1

инструмента на металлической связке, включающий электрохимическое растворение металлической связки в водном электролите, содержащем 5-15 % азотной кислоты, 2-5 % фторида натрия или калия, при плотности тока 900-1300 А/м². При рекуперации технологического передела в качестве анода используют прессовку, полученную из измельченного до размеров 1-3 мм передела, который затем прессуют при давлении 1500 кг/м² и спекают в атмосфере водорода при 700-750 °С [2].

Недостатками данного способа являются: отсутствие катодного извлечения металлов связки в процессе электрохимической рекуперации, невозможность регенерации электролита, что приводит к периодическому сбросу отработанных экологически опасных растворов и безвозвратной потере ценных цветных металлов, входящих в состав связок; образование на катоде высокотоксичных трудноутилизуемых нитрозных газов; образование в растворе большого количества мелкодисперсной металлической фазы, которая быстро выводит из строя электролит и загрязняет алмазный концентрат; использование повышенных силовых и тепловых нагрузок на алмазоносный слой при измельчении, прессовании и спекании отработанного инструмента или отходов его изготовления, что приводит к разрушению и окислению значительной части алмазных зерен и уменьшению выхода годных алмазов до 50 %.

Задачей предлагаемого изобретения является осуществление процесса рекуперации алмазов с одновременным катодным извлечением металлов связки без протекания процессов образования экологически опасных побочных продуктов.

Для решения поставленной задачи предложен способ рекуперации алмазов из отработанного абразивного и режущего инструмента или отходов его производства на металлической связке, содержащей по меньшей мере железо, медь и олово, включающий электрохимическое растворение металлической связки в водном хлоридно-сульфатном электролите, содержащем, г/л:

соляную кислоту	30-40
серную кислоту	20 -100
фторид-ионы	5-10
аминоксусную кислоту	0,4
препарат ОС-20	1,0
воду	остальное,

растворение ведут при плотности тока 100-2000 А/м², температуре 40-60 °С и вибрации анодного устройства до содержания ионов железа в растворе 50-60 г/л, при этом медь и олово осаждают на титановом катоде с гладкой поверхностью. Электролит после рекуперации подвергают химической регенерации и возвращают в процесс.

Использование для рекуперации алмазов солянокислого электролита позволяет устранить депассивацию анодов, увеличить растворимость продуктов окисления, стабилизирует одновалентное состояние меди, что в свою очередь подавляет реакцию диспропорционирования, препятствует выпадению порошка и приводит к снижению энергозатрат, так как на катоде может разряжаться Cu⁺. Катодный выход по току при этом достигает 35-57 % при плотностях тока 100-200 А/м². Кроме того, присутствие соляной кислоты препятствует гидролизу хлорида олова (II) и способствует получению стабильных растворов за счет образования комплексных анионов SnCl₄²⁻. При этом исключены побочные процессы выделения агрессивных газообразных продуктов.

Введение в электролит 20-100 г/л серной кислоты повышает электропроводность раствора и предохраняет ионы олова (II) от окисления до олова (IV). Увеличение концентрации серной кислоты приводит к снижению выхода по току олова, быстрому разрушению органических добавок и к некоторому увеличению анодной пассивации. При малых концентрациях кислоты и при подщелачивании электролита в процессе рекуперации за счет катодного восстановления воды увеличивается опасность гидролиза солей олова и железа и образования защитных оксидных и солевых пленок на поверхности растворяющихся образцов. Для предотвращения указанных процессов рН электролита поддерживают менее рН осаждения гидроксидов олова и железа путем введения буферной добавки аминоксусной кислоты. Присутствие в электролите одновременно ионов Cl⁻ и F⁻ приводит к повышению катодной поляризации в системе Sn/Sn⁺² за счет образования в растворе комплексов SnF₄²⁻ и SnF₂Cl₂²⁻. Это позволяет предотвратить анодную пассивацию алмазно-металлической композиции и увеличить катодный выход по току олова. Увеличению катодной поляризации, а следовательно, увеличению катодного выхода по току и получению компактных осадков меди и олова также способствует введение препарата ОС-20 (ГОСТ 10730-82). Препарат ОС-20 относится к текстильно-вспомогательным веществам и входит в перечень материалов, применяемых при нанесении покрытий (ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. Приложение 4.).

Для активирования поверхности алмазно-металлической композиции за счет устранения негативного пассивирующего влияния инертной анодной фазы (алмазов), увеличения скорости растворения за счет разрушения адсорбционных оксидных и солевых слоев, обуславливающих пассивирование анода, и устранения диффузионно-миграционных ограничений процесс проводят при повышенных температурах (40-60 °С) и

ВУ 3529 С1

вибрации анодного устройства. Частота колебаний составляет 50 Гц, амплитуда - $(0,5-5) \cdot 10^{-3}$ м и зависят от величины анодного тока и размеров анодного устройства.

В качестве катода используют титан с гладкой поверхностью, который ввиду пассивации обеспечивает легкость съема катодного осадка, обладает высокой коррозионной стойкостью и длительным ресурсом работы.

Электрохимическую рекуперацию проводят до содержания ионов железа 50-60 г/л. Более высокое содержание ионов железа в растворе приводит к пассивации анодов, оказывает негативное влияние на качество катодного осадка и снижает анодный и катодный выходы по току.

Химическую регенерацию раствора проводят путем коррекции pH до значений, соответствующих pH осаждения гидроксидов железа (4,1-9,7) раствором щелочи, и отфильтровывают выделившийся осадок.

После корректировки фильтрата по pH до 0-1 соляной кислотой и повторного введения буферной добавки аминокислотной кислоты электролит готов для повторного использования. Кратность использования электролита составляет 30-35 циклов.

Из литературных источников неизвестен способ рекуперации алмазов и других сверхтвердых материалов из отработанного абразивного инструмента или отходов его производства на металлической связке, содержащей по меньшей мере железо, медь и олово, включающий электрохимическое растворение металлической связки в водном хлоридно-сульфатном электролите, содержащем, г/л: соляную кислоту 30-40, серную кислоту 20-100, фторид-ионы 5-10, аминокислотную кислоту 0,4, препарат ОС-20 1,0, воду - остальное, - при анодной плотности тока 100-2000 А/м², температуре 40-60 °С и вибрации анодного устройства до содержания ионов железа в растворе 50-60 г/л, при этом медь и олово осаждают на титановом катоде с гладкой поверхностью, а электролит после рекуперации подвергают химической регенерации и возвращают в процесс, и нами предлагается впервые.

Изобретение поясняется примером:

Пример 1.

Предварительно очищенный от механических загрязнений и химически обезжиренный (ГОСТ 9.305-84) отработанный инструмент на металлической связке, содержащей 51 % железа, 9 % никеля, 32 % меди и 8 % олова, был подвергнут электрохимической рекуперации в водном электролите следующего состава, г/л:

соляная кислота 35,

серная кислота 60,

фторид-ионы 7,

аминокислотная кислота 0,4,

препарат ОС-20 1,0

вода – остальное.

Анодная плотность тока 1000 А/дм².

Температура 50 °С.

Активирование поверхности алмазно-металлической композиции и интенсификация гидродинамического режима проводилась с использованием вибрирующего анодного устройства. Частота колебаний составляла 50 Гц, амплитуда $(0,5-5) \cdot 10^{-3}$ м. В качестве катода использовали титан марки ВТ0 с гладкой поверхностью.

При этом анодный выход по току составил 225 %. Металлическая составляющая связки извлекалась на катоде с выходом по току 43 %. Скорость анодного растворения - 2475 г/ч*м².

При достижении концентрации ионов железа 60 г/л электролит подвергают химической регенерации, для чего вводят раствор NaOH до pH=7. Выделившийся осадок гидроксида железа отделяют на хлориновом фильтре. Полученный фильтрат корректируют раствором соляной кислоты до pH 0,9, вводят добавку аминокислотной кислоты в количестве 0,4 г/л, препарат ОС-20 в количестве 1,0 г/л и направляют в электролизер для рекуперации. Кратность использования электролита составила 30 циклов.

Аналогично был проведен ряд опытов при граничных значениях заявляемых параметров, результаты которых приведены в таблице.

ВУ 3529 С1

При- мер	Состав водного электролита, г/л					Тем- пера- тура, °N	Анодная плотность тока, А/м ²	Анодный выход по току ВТа, %	Извлече- ние ме- таллов связки с ВТк, %	Скорость растворе- ния, г/(ч*м ²)	Примене- ния
	НСl	H ₂ SO ₄	F ⁻	АУК*	ОС-20						
1	35	60	7	0,4	1	50	1000	225	48	2475	Для всех случаев: кратность использования растворов - 30-35 циклов; не образуются экологически опасные побочные продукты.
2	30	60	7	0,4	1	50	1000	205	39	2255	
3	40	60	7	0,4	1	50	1000	240	52	2640	
4	35	20	7	0,4	1	50	1000	240	41	2640	
5	35	100	7	0,4	1	50	1000	210	45	2310	
6	35	60	5	0,4	1	50	1000	200	42	2200	
7	25	60	10	0,4	1	50	1000	245	50	2695	
8	35	60	7	0,4	1	40	1000	180	57	1980	
9	25	60	7	0,4	1	60	1000	250	35	2750	
10	35	60	7	0,4	1	50	100	250	51	275	
11	35	60	7	0,4	1	50	2000	207	44	4554	
12	(прототип) HNO ₃ -10 мас. % NaF-4 мас. %					20	1100	167	0	2200	Кратность использования электролита 1 цикл; образование металлической фазы в растворе, катодное выделение нитрозных газов.

*АУК - аминокусная кислота.

Из данных таблицы видно, что предлагаемый способ позволяет рекуперировать алмазы и одновременно извлекать металлическую составляющую связки с катодным выходом по току 35-57 %, многократно использовать рабочий электролит, при более высоких по сравнению с прототипом анодным выходом по току и скоростью анодного растворения.

Предлагаемый способ дает возможность рекуперировать алмазы из отработанного абразивного и режущего инструмента или отходов его производства на металлической связке, утилизировать металлы связки в форме, пригодной для дальнейшего использования, предотвратить сброс экологически опасных отработанных растворов и выброс в атмосферу агрессивных трудноутилизуемых газообразных побочных продуктов, кроме того, способ прост в аппаратурном оформлении, обслуживании и автоматизации.