

ОДЕРЖАННЯ ПОРОШКУ ЗАЛІЗА ІЗ ДИСПЕРСНИХ ВІДХОДІВ ШЛІФУВАЛЬНОГО ВИРОБНИЦТВА

Романенко Ю. М., Лобода П. І., Степанов О. В., Ткачук В. П.

Представлено експериментальні результати з відновлення відходів шліфувального виробництва з метою одержання порошку заліза. Показано екологічну та економічну доцільність повернення відходів в виробництво. Встановлено, що відновлення промислових відходів шліфування в середовищі водню дозволяє одержати порошок, придатний для подальшого застосування. Встановлено температурний інтервал та кінетику процесу відновлення. Показано, що внаслідок хімічного диспергування під час відновлення формуються частинки порошку заліза коралоподібної форми, які, на відміну від отриманих при високих температурах та за технологією розпилення, мають підвищені характеристики формуємості.

Представлены экспериментальные результаты по восстановлению отходов шлифовального производства с целью получения порошка железа. Показана экологическая и экономическая целесообразность возвращения отходов в производство. Установлено, что восстановление промышленных отходов шлифования в среде водорода позволяет получить порошок, пригодный для дальнейшего применения. Определены температурный интервал и кинетика процесса восстановления. Показано, что вследствие химического диспергирования в процессе восстановления формируются частички порошка железа кораллоподобной формы, которые, в отличие от полученных при высоких температурах или распылением, владеют повышенными характеристиками формуемости.

The experimental results on the grinding waste products reduction aimed at obtaining iron powder are presented. Ecological and economic reasonability of waste products returning in the industry is shown. It was determined that industrial grinding waste products reduction in the hydrogen medium makes it possible to obtain acceptable powder for the further use. The temperature interval and kinetics of reduction process are determined. It is shown that in the result of chemical material dispersion during reduction the powder particles with the coral shape are formed. Such particles, as opposed to powders from high temperature reduction or spraying, have increased formability features.

Романенко Ю. М.

зав. лаб. «Центр електронної мікроскопії»
КПІ ім. І. Сікорського

Лобода П. І.

д-р техн. наук, проф., чл.-кор.
НАН України, декан Інженерно-фізичного
факультету КПІ ім. І. Сікорського

Степанов О. В.

канд. техн. наук, доц. каф. ВТМ та ПМ
КПІ ім. І. Сікорського
ostepanoff@iff.kpi.ua

Ткачук В. П.

аспірант каф. ВТМ та ПМ
КПІ ім. І. Сікорського

КПІ ім. І. Сікорського – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», м. Київ.

УДК 621.762

Романенко Ю. М., Лобода П. І., Степанов О. В., Ткачук В. П.

ОДЕРЖАННЯ ПОРОШКУ ЗАЛІЗА ІЗ ДИСПЕРСНИХ ВІДХОДІВ ШЛІФУВАЛЬНОГО ВИРОБНИЦТВА

Перероблення відходів металообробки, зокрема шліфувальних шламів, залишається актуальною як технічною, так і екологічною проблемою протягом останніх десятиліть [1–6]. По-перше, тільки на металургійних підприємствах України кількість шліфувальних шламів, яка накопичується і забруднює навколишнє середовище за один рік обчислюється тисячами тон [4]. Середній вміст металевої складової (переважно заліза) в таких шламах складає 60–70% і тому вони є високоякісною вторинною сировиною для промислового виробництва. По-друге, повернення металевих відходів у виробництво дозволяє економити до 70% енергетичних ресурсів, зменшити викиди CO₂ більш ніж на 60% порівняно з виробництвом металів із первинної сировини¹. Промислова переробка відходів дозволяє вирішити проблеми екології без додаткових коштів на утилізації шляхом захоронення. По-третє, перероблення шліфувальних шламів без розплавлення дозволяє додатково економити суттєві енергетичні ресурси, а також виключити операції компактування для переробки в сталеплавильних печах, в яких навіть в зкомпактованому вигляді до 50 % вигорає під час розплавлення і виноситься у вигляді димових газів. Сьогодні вартість тони сталі дорівнює приблизно вартості кілограма високолегованих порошків. При цьому для виготовлення тони сталі потрібні великі капітальні затрати на будівництво цехів та закупівлю дорогого громіздкого технологічного обладнання. Тоді як для виробництва порошку достатньо невеликих печей з робочими температурами значно меншими, ніж сталеплавильні агрегати. Створення технології виробництва порошків із шліфувальних відходів металургійної та машинобудівної галузей дозволяє активно розвивати малий і середній бізнес в промисловому виробництві.

Активні роботи з перероблення відходів шліфування раніше велись переважно стосовно матеріалів зі значним вмістом легувальних компонентів: Ni-Co магнітів [1], швидкорізальних сталей [3] для виготовлення наплавочного дроту, підшипникових сталей для виготовлення сепараторів підшипників з антифрикційними властивостями [2], використання як компонента карбідосталі [6] та повернення в підшипникове виробництво [5].

Метою роботи є створення промислово прийнятної технології виробництва порошків не легованого заліза із шліфувальних відходів металургійного виробництва.

В якості вихідного матеріалу використовувались пилоподібні відходи, що утворюються під час шліфування виробів з вуглецевих сталей, які вловлюються за допомогою рукавних фільтрів. Характерною особливістю таких відходів є відсутність технологічних рідин, незначна кількість абразивних включень та наявність пустотілих частинок сферичної форми (рис. 1). Вихідний порошок являв собою суміш сферичних (порівняно крупних) пустотілих частинок та частинок неправильної форми. Фазовий склад вихідного порошку приведено в табл. 1.

Вихідний порошок піддавався відновлюючому відпалу в середовищі водню при температурах 700, 800 та 900 °C з часом витримки від 10 до 30 хв. Товщина шару порошку складала до 5 мм.

Хімічний склад вихідного та одержаних порошків визначали рентгенофлуоресцентним методом за допомогою енергодисперсійного детектора SSD з берилієвим вікном на приладі «Expert 3L». Фазовий склад визначали методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі Rigaku Ultima IV. Визначення гранулометричного складу проводили методом динамічного розсіювання світла, з використанням лазерного дифракційного аналізатора Malvern Mastersizer 2000E та методом кількісної металографії.

¹ Інформація, одержана з бази даних екологічних властивостей матеріалів прикладної програми CES EduPack, Granta Design Ltd.

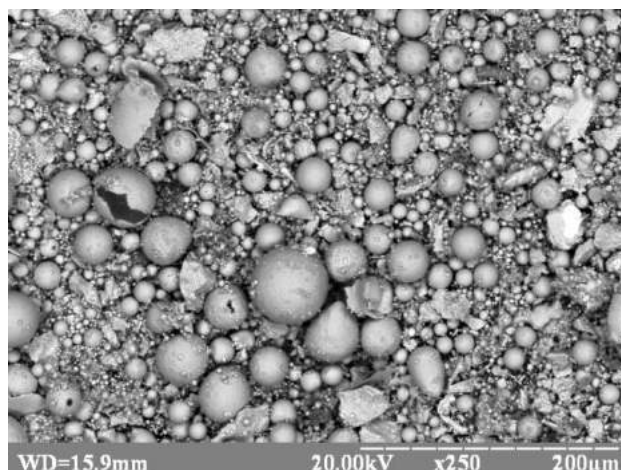


Рис. 1. РЕМ-зображення проби пилу

Таблиця 1

Фазовий склад вихідного порошку

Вміст фази, %			
Fe ₂ O ₃ (Гематит)	Fe ₃ O ₄ (Магнетит)	FeO (Вюстит)	Fe (α-залізо)
6,9	84,6	5,8	2,2

Технологічні властивості порошків визначали за стандартизованими методиками: питому площу за кількістю сорбованого бензолу, насипну щільність – за допомогою волюмометра відповідно до ГОСТ 19440-94, кут природнього нахилу – геометричним вимірюванням кута між вільнонасіпаним порошком та горизонтальною поверхнею.

Аналіз зміни хімічного та фазового складу дозволяє зробити висновок, що найбільш повне відновлення порошку відбувається при температурі 800°C, що узгоджується з термодинамікою ймовірних реакцій відновлення магнетиту (Fe₃O₄) (рис. 2). Перша стадія – реакція відновлення до вюститу, протікає вільно за усіх обраних температур. Друга стадія – відновлення вюститу до заліза, протікає менш інтенсивно, при цьому при температурі 700°C вона майже повністю гальмується.

За результатами металографічних досліджень встановлено, що при відновленні частинки порошку зберігають загальну початкову морфологію (рис. 3), при цьому вони мають губчасту структуру. Пори в частинках зберігаються. При незначних механічних впливах частинки можуть суттєво розпушуватись. Морфологія порошку, відновленого при 700°C, практично не змінилась, дрібніші частинки почали відновлюватись з поверхні з утворенням великої кількості зародків α-Fe. За таких температур лімітуючою стадією являється хімічна реакція, при цьому процес відновлення для крупніших частинок обірвався у першому періоді (індукційний період продовжувався ≈ 50 хв).

Те, що великі частинки не відновлюються, можна пояснити наступним чином. Ймовірно, у процесі утворення великі частинки окислюються меншою мірою та при попередньому нагріві під час відновлення їх хімічний склад усереднюється і відповідає FeO. При цьому дрібні частинки мають більший вміст кисню і відповідно складаються з Fe₃O₄. В процесі відновлення магнетит (Fe₃O₄) відновлюється до вюститу (FeO), утворюючи відповідні зародки і розвинену дефектну поверхню. При подальшому відновленні до α-заліза ці частинки мають меншу енергію активації хімічної реакції, тому відновлюються в першу чергу. У великих частинках вюститу під час відновлення може зменшуватись вміст кисню без утворення зародків металічної фази.

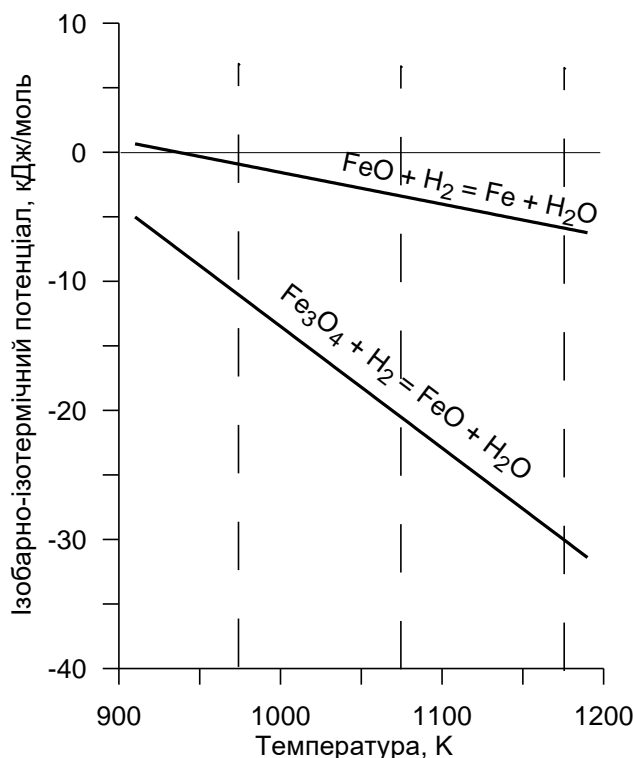


Рис. 2. Температурна залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій відновлення залізного порошку

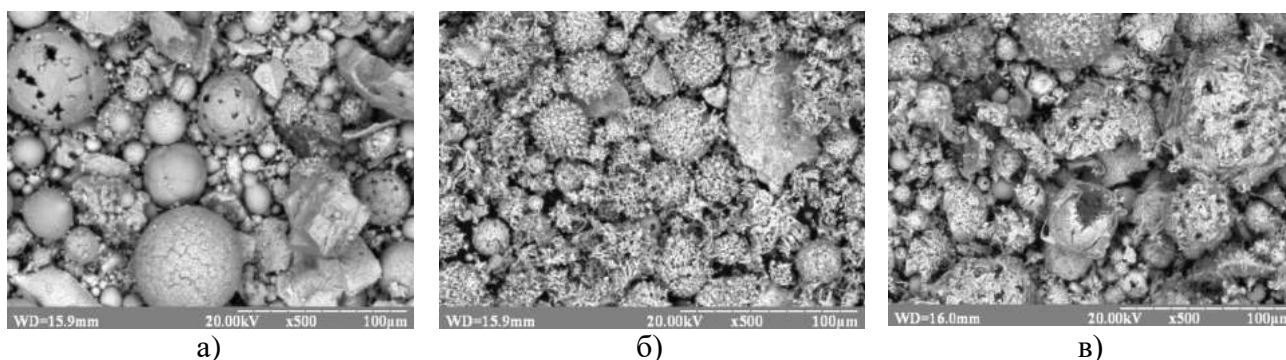


Рис. 3. Вплив температури (а – 700°C, б – 800°C, в – 900°C) відновлення на морфологію поверхні частинок порошку

При збільшенні температури до 800°C кількість зародків нової фази на великих частинках збільшується, а лімітуючою стадією процесу стає дифузія відновника до місця протікання реакції та парів води у зворотному напрямку. Порошок, відновлений при температурі 800°C, має частинки з більш розвиненою формою і коралоподібною структурою (рис. 3, б).

Це можна пояснити тим, що процес відновлення паралельно відбувається за двома механізмами. По-перше, за температури 800°C на частинках як магнетиту, так і вюститу, можуть утворюватись зародки α -заліза, які при відновленні збільшують свою поверхню. По-друге, на ділянках вюститу, віддалених від зародків, поверхнева дифузія адсорбованих молекул водню обмежена, і процес відновлення проходить без утворення нових зародків при зменшенні вмісту кисню та наближенні вюститу до стехіометрії FeO. Цей процес супроводжується зникненням поверхневих шарів вюститу за рахунок відведення кисню у газову фазу та розчинення атомів заліза у нестехіометричному вюститі.

Таким чином, зародки α -заліза ростуть перпендикулярно до поверхні частинок з відновлених в автокаталітичному режимі атомів заліза та з атомів заліза, розчинених у вюститі. Формування голок може відбуватися при двох умовах: 1) не повинно проходити утворення нових зародків; 2) ріст зародка α -заліза по поверхні оксиду за рахунок автокаталітичного відновлення має бути меншим за швидкість відновлення вюститу зі зникненням його поверхневих шарів, автокаталітичне відновлення пригнічене адсорбцією молекул води на поверхні металічних зародків.

За температури відновлення 900°C поверхня частинок стає більш розвиненою, з розшаруванням, а деякі частинки зберігають гладку поверхню (рис. 3, в). Підвищення температури приводить до незначного збільшення кількості зародків α -заліза та прискорення автокаталітичної реакції відновлення поблизу цих зародків, тому швидкість росту зародків по поверхні збільшується, що приводить до зменшення рельєфу та утворення суцільної металеві оболонки на оксидних частинках. Описаний механізм узгоджується з даними по ступеню відновлення та результатами фазового аналізу.

Результати дослідження гранулометричного складу (рис. 4) для вихідного порошку відходів показують наявність помітного об'єму (до 1%) частинок з розмірами від 120 до 1000 мкм. За результатами металографічних досліджень таких частинок взагалі не виявлено, тому можна зробити висновок, що під час вимірювання за методом динамічного розсіювання світла у середовищі води відбувається утворення скупчень частинок, які не просочились водою (кут змочування оксидів водою більше 90°). При дослідженні відновлених порошків у зазначеному інтервалі розмірів частинок також фіксуються деякі об'єми порошку, але їх значення в основному менше. Це можна пояснити кращим змочуванням поверхні заліза водою та утворенням менших за об'ємом скупчень.

Встановлено, що середній розмір частинок порошку після відновлення при температурі 700°C збільшується з 40 мкм до 70 мкм (рис. 4). За даними металографічного аналізу це збільшення склало приблизно 10 мкм (з 40 до 50 мкм). При збільшенні температури відновлення з 700 до 800°C середній розмір частинок зменшується від 70 до 45 мкм. За даними металографічного аналізу це зменшення склало приблизно 20 мкм (з 50 до 30 мкм). Це можна пояснити зменшенням у розмірах оксидних частинок, що при відновленні втрачають кисень, а також розпадом та руйнуванням коралоподібних частинок.

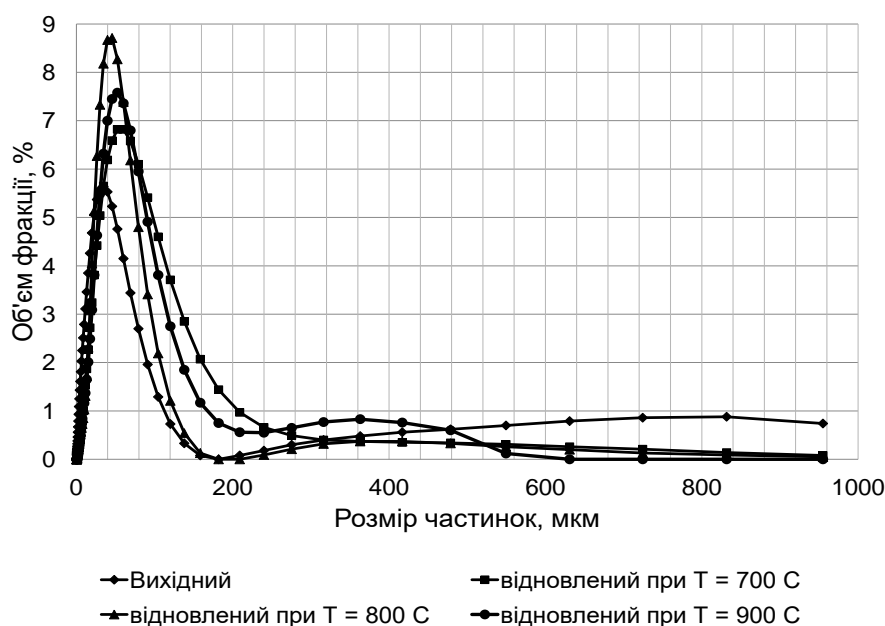


Рис. 4. Гранулометричний склад порошку, визначений за методом динамічного розсіювання світла

При збільшенні температури відновлення з 800 до 900°C середній розмір частинок збільшується від 45 до 60 мкм. За даними металографічного аналізу це збільшення склало приблизно 25 мкм (з 30 до 55 мкм). Це можна пояснити спіканням частинок між собою та тим, що частинки порошку, відновленого при 900°C, мають менш розгалужену форму і руйнуються менше.

За результатами досліджень технологічних властивостей порошків встановлено, що порошок, відновлений при температурі 800°C має найбільшу питому площу поверхні, що пояснюється складною, розвиненою формою частинок порошку (табл. 2). Порошок, відновлений при температурі 700°C, також має високе значення питомої площі, що пов'язано зі складною структурою частинок. Через неповне проходження відновлення частинки порошку мають шарувату структуру, яка складається з відновленого заліза, оксидів та пустот між ними (ймовірно відбувається розділення фаз α -заліза та FeO по поверхні розділу). Форма частинок порошку, відновленого при 900°C, менш розвинена і більш гладка, тому він має менше значення питомої площі поверхні. Вихідний порошок має найменше значення питомої площі.

Таблиця 2

Технологічні властивості порошків у вихідному та відновленому стані

Тип порошку	Температура відновлення, °C	Питома площа, м ² /г	Насипна щільність, г/см ³	Кут природного нахилу, град°
Вихідний	–	5,97	1,67	21,3
Відновлений	700	11,20	1,99	11,0
	800	11,98	1,33	17,6
	900	9,51	1,48	11,8

Насипна щільність порошку після відновлення при 700°C збільшується, що пояснюється збільшенням в ньому більш щільної фази (α -Fe). Порошок, відновлений при температурі 800°C, має найменшу насипну щільність, що пов'язано з утворенням пустот між частинками за рахунок їх складної коралоподібної форми. Форма порошку, відновленого при 900°C, більш гладка і тому він має більше значення насипної щільності.

Найбільший кут природного нахилу має вихідний порошок відходів, що пов'язано з наявністю в ньому залишків мастил, які застосовуються при шліфуванні або різанні металу, які приводять до утворення конгломератів. При високих температурах ці мастила вигорають, що пояснює зменшення значення кута природного нахилу відновлених порошків. Порошок, відновлений при 800°C, має більший кут за рахунок складної форми частинок, яка збільшує тертя між ними.

За результатами дослідження формованості порошків встановлено, що відновлений при температурі 700°C порошок має нульову формованість (міцність пресовки на згин – 0 МПа), у зв'язку з поганою формованістю оксидів. Відновлений при температурі 800°C порошок має кращу формованість за рахунок складної коралоподібної форми, яка утворює міцніший контакт між частинками. Порошок, відновлений при 900°C, має гіршу формованість через більш просту сферичну форму частинок і наявність невідновлених оксидів.

Встановлено (рис. 5), що порошки, отримані відновленням відходів за різних температур (800, 900°C), ущільнюються майже однаково. Порошок, відновлений при 700°C, у зв'язку з поганою формованістю не досліджувався. Слід зазначити, що відносна щільність пресовок з відновлених порошків приблизно в 2 рази менша за пресовки порошку, розпиленого з розплаву.

Після спікання при температурі 1050°C (час витримки 30 хв.) зразки з порошку, відновленого при температурі 800°C, мають більшу об'ємну усадку, яка змінюється в межах від 8 до 10% проти усадки 6% у зразків з порошку, відновленого при температурі 900°C (рис. 5), що свідчить про більш активне спікання. Це можна пояснити дрібною структурою порошку і невеликими розмірами пор в пресовці.

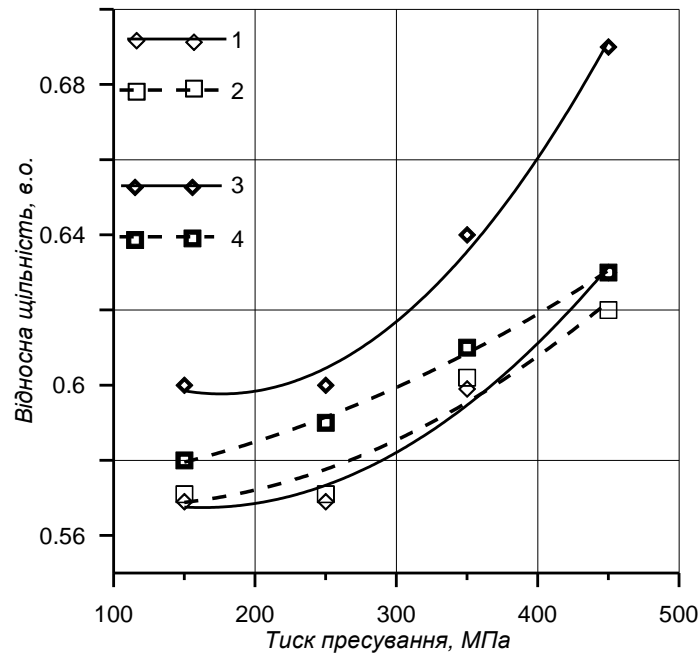


Рис. 5. Залежність відносної щільності пресовок з порошку, відновленого при 800°C (1, 3) та при 900°C (2, 4), від тиску пресування до (1, 2) та після (3, 4) спікання при температурі 1050°C протягом 30 хвилин

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що із відходів шліфувального виробництва за технологією відновлення у водні можна отримати порошки заліза, придатні для виготовлення порошкових та композиційних матеріалів поліфункціонального призначення (конструкційних, фрикційних, фільтрів, тощо).

2. Доведено, що в процесі відновлення при температурі $\geq 800^\circ\text{C}$ досягається чистота матеріалу порошку заліза 99,9%. Причому, внаслідок хімічного диспергування під час відновлення формуються частинки порошку заліза коралоподібної форми, які, на відміну від отриманих при високих температурах та за технологією розпилення, мають підвищені характеристики формуємості.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 4,409,020 США, Int.Cl C22C 1/04, B02F 9/04. Recovery of metals from grinding sludges. James L. Holman, Jr; Leander A. Neumeier. Oct. 11, 1983.
2. Зозуля В.Д. Применение шлифовальных металлообразивных отходов в порошковой металлургии / В. Д. Зозуля // Порошковая металлургия. – 1988. – №3. – С. 95–99.
3. Brinksmeier E. Improving ecological aspects of the grinding process by effective waste management / E. Brinksmeier, J. Eckbrecht, H. Vuhr // Journal of Materials Processing Technology. – Vol. 44 (1994). – P. 171–178.
4. Металлообразивные шлифовальные отходы, методы их переработки и опыт применения в наплавочных материалах / И. П. Лентюгов, И. А. Рябцев, О. Г. Кузьменко, Ю. М. Кусков // Автоматическая сварка. – №9. – 2008. – С. 43–48.
5. Гальчук Т. Н. Розробка технології отримання металічного порошку для виготовлення виробів машинобудівного виробництва / Т. Н. Гальчук // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». – Луцьк, 2012. – Вип. № 38. – С. 25–30.
6. Особенности структурообразования при термическом синтезе порошков карбидостали на основе шламовых отходов подшипниковых сталей / Г.А. Баглюк, А.А. Мамонова, Н.О. Уськова, О.В. Бездорожнев // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.16. – № 1(2015). – С. 167–172.

Стаття надійшла до редакції 15.01.2016 г.