

Особенности переработки отходов мелких деталей из сплава ВК-8 при концентрированном лучистом нагреве

В. В. Пасичный, С. А. Остапенко, А. А. Рогозинский

Исследована кинетика термического превращения отходов деталей из сплава ВК-8 трёх видов, близких по составу, но отличающихся по форме, при нагреве в оптических печах, имитирующих концентрированное солнечное излучение. Получены основные характеристики процессов разрушения материалов как на одиночных образцах, так и на группах из 10 и 20 штук. Определён коэффициент полезного выхода оксидов (около 97%). Подтверждена возможность осуществления процесса самоочищения деталей от оксидов при нагреве во вращающемся реакторе.

Ключевые слова: солнечная энергия, переработка отходов, твёрдые сплавы, вращающийся реактор.

Введение

Переработка промышленных отходов является одним из резервных источников пополнения ценных видов сырья. Особенно это касается таких металлов, как вольфрам, молибден, кобальт и другие, месторождения которых в Украине очень ограничены или отсутствуют, в то время как потребности промышленности в них очень велики как в нашей стране, так и во многих странах мира [1]. Существует несколько методов переработки отходов вольфрама, но подавляющее их большинство основано на использовании электроэнергии, причём в больших объёмах потребления. Поэтому актуальной задачей является разработка энергоэкономных процессов переработки, в частности с использованием возобновляемых источников энергии. В ИПМ НАН Украины в течение ряда лет проводятся исследования, направленные на оценку возможности применения в процессах переработки металлсодержащих отходов концентрированного солнечного излучения. С этой целью применяется комплекс высокотемпературных солнечных установок и их имитаторов — дуговых оптических печей [2]. При этом наибольшее внимание уделяется отходам материалов, содержащих вольфрам, таких как твёрдые и тяжёлые сплавы, псевдосплавы и др. Полученные результаты и опыт исследований свидетельствуют, что процесс термического превращения каждого вида материала может иметь свои особенности в зависимости не только от химического состава, но и от многих других факторов, таких как масса и габариты детали (образца), площадь рабочей поверхности, скорость поступления воздуха (газа-окислителя), соотношение габаритов образца и площади нагрева (фокального пятна — для солнечных и оптических печей) и др. Что касается химического состава, то иногда присутствие даже в небольших количествах дополнительных веществ заметно меняет механизм термического превращения исследуемого материала. Превышение содержания добавок выше определённого уровня может стать причиной отказа от выбранной методики переработки материала [3].




Цель данной работы — исследование кинетики и механизма термического превращения отходов твёрдого сплава на примере деталей из сплава типа ВК-8 трёх видов, близких по массе и химическому составу, но отличающихся по форме (конструкции) и незначительно — по составу. Существенным отличием данной работы от выполненных другими авторами (например, [4, 5]) является использование для нагрева концентрированного лучистого потока, имитирующего возобновляемую экологически безвредную солнечную энергию, вместо традиционного нагрева электроэнергией.

Объект исследования и методика экспериментов

Изначально предполагалось, что все три группы образцов отличаются внешним видом, но однородны по химическому составу и соответствуют стандартному сплаву ВК-8. Однако первые эксперименты показали, что поведение материалов образцов несколько отличается между собой. Спектральный анализ подтвердил, что различия имеются, хоть и небольшие (таблица). На рис. 1 представлен внешний вид образцов. Масса их в среднем составляет: № 1 — $1,6 \pm 0,1$ г, № 2 — $1,5 \pm 0,1$ г, № 3 — $2,6 \pm 0,1$ г; габаритные размеры (высота и диаметр) — соответственно: $8,0 \times 5,5$; $4,3 \times 6,5$ и $8,0 \times 5,5$ мм. В образцах № 1 и 3 в торцевой части имеется по 4 небольших касательных надреза, в образце № 2 — коническое углубление глубиной 3 мм.

Экспериментальная часть работы состояла из двух частей. В первой из них проводили индивидуальную обработку каждого типа образцов при нагреве в фокальной зоне оптической печи УСС-1 (потребляемая мощность дуговой лампы 3 кВт) [2], во второй — групповую одновременную обработку по 10 или 20 однотипных образцов, используя для нагрева оптическую печь УРАН-1 (мощность дуговой лампы 10 кВт) [2]. Образцы помещали в кварцевый шарообразный реактор, который вращали со скоростью 6 об/мин (рис. 1). В реакторе имеется сквозной проход воздуха вдоль оси вращения. Для обеспечения надёжного поступления воздуха к образцам применяли небольшой наддув от вентилятора, удалённого от входа в реактор на расстояние 3 см. Температуру в обоих случаях измеряли термопарой типа ХА (диаметр электродов 0,2 мм). Внутри вращающегося реактора термопару вводили в керамической соломке через осевое отверстие, что позволяло проводить непрерывные измерения независимо от массы образцов.

Форма образцов и результаты спектрального анализа их состава

Образец		Состав, % (мас.)			
номер	форма	W	Co	Cu	Fe
1		Осн.	8	++	След.
2		Осн.	8	—	—
3		Осн.	≤10	След.+	—

* Спектральный анализ образцов выполнен О. М. Романенко.

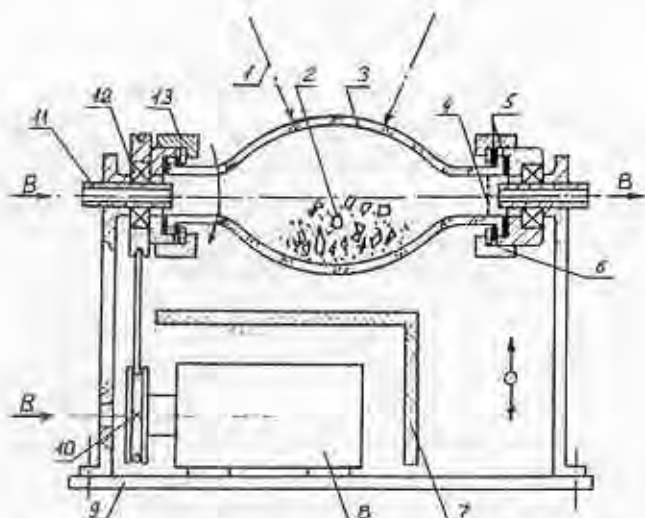


Рис. 1. Схема устройства для термической обработки порошков и мелких изделий в солнечных и оптических печах: 1 — лучистый тепловой поток; 2 — нагреваемый объект; 3 — кварцевый реактор; 4 — металлическая сетка; 5 — прокладка; 6, 13 — прижимные гайки; 7 — теплоизолирующий экран; 8 — электродвигатель; 9 — плоская основа; 10 — ведущий шкив; 11 — пустотелый вал; 12 — подшипник; B — сжатый воздух.

Эксперименты в первой части проводили следующим образом. Взвешенный и измеренный образец помещали в фокусную зону концентратора установки УСС-1, выводили её на рабочий режим, повышая постепенно температуру поверхности образца до уровня 1000—1050 °С, и включали секундомер. В задачи эксперимента входило недопущение оплавления и тем более бесконтрольного испарения оксидов, образующихся на поверхности образца, что приводило бы к потерям их массы. Поскольку вследствие прогрева образца по всей массе температура могла превысить заданный уровень локального оплавления, применяли меры для соответствующего снижения интенсивности нагрева. По истечении заданного времени нагрева образец охлаждали, взвешивали и обмеряли, затем соскабливали образовавшиеся по всей поверхности оксиды, снова взвешивали и обмеряли “оголённый” образец, принимая последние характеристики за исходные данные для последующего цикла нагрева. Эти процедуры повторяли до полного превращения материала образца в оксиды. Внешний вид исходных и образцов



Рис. 2. Внешний вид исходных и образцов после трех циклов нагрева и соскабливания, а также продуктов переработки (соскабливания).

после трех циклов нагрева и соскабливания представлен на рис. 2. Там же показаны оксидные продукты переработки (соскабливания).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты экспериментов с отдельными образцами представлены на рис. 3 в виде зависимостей потери массы от длительности нагрева. На рис. 3, *a* приведены кривые изменения массы образцов непосредственно после их остывания, то есть до соскабливания оксидного слоя. Согласно данным рисунка, процесс превращения сплавов в оксиды можно условно разделить на три периода. В течение первых 10—15 мин нагрева масса образцов увеличивается за счёт окисления поверхностного слоя материала. После принудительного удаления оксидного слоя (соскабливания) происходит стабилизация скорости уменьшения массы, о чём свидетельствует почти одинаковый наклон кривых для всех трёх типов образцов. Наконец, по мере приближения к полному превращению материалов в оксиды скорость заметно снижается (угол наклона кривых приближается к нулю) вследствие общего уменьшения массы и размеров образцов.

На рис. 3, *б* приведены кривые, характеризующие зависимость от времени нагрева остаточной массы образцов, то есть монолитной части, остающейся после соскабливания. Анализ кривых на рис. 3, *a*, *б* подтверждает факт преобладания скорости термического превращения материала на начальных периодах в сравнении с заключительной фазой нагрева. Очевидно, это обусловлено преобладанием массы и рабочей площади образцов в начале каждого эксперимента, то есть имеется больше рабочей массы (“питательной среды”) и площади контакта с окислителем. На рис. 3, *б* представлены данные для двух образцов одного состава № 3 и 3', которые демонстрируют довольно чёткую закономерность расположения экспериментальных точек для каждого образца (те же точки в виде их разброса приведены на рис. 3, *a* под одним номером 3). Две кривые для одного типа образцов в данном случае показывают поле разброса значений (от максимального до минимального), хотя по виду это, скорее, небольшое, но систематическое различие в поведении однотипных образцов. Вызвано оно как нестабильностью работы дуговой лампы, так и субъективными факторами при визуальном контроле и “ручном” управлении экспериментальным процессом.

Данные на рис. 3, *a*, *б* показывают естественную разницу в изменении характеристик в зависимости от начальной массы образцов. Приведение результатов экспериментов к относительным величинам в виде отношения текущей массы образцов к исходной m/m_0 (рис. 3, *в*) более наглядно демонстрирует сходство поведения всех трёх типов образцов в начальные 30 мин нагрева, за пределами которых рост массы неизбежно увеличивает длительность экспериментов.

Визуальные наблюдения поведения образцов в процессе нагрева свидетельствовали о сходстве механизма превращения материалов в оксиды. Первая “реакция” на нагрев проявляется уже через 20—30 с: образец покрывается лёгким налётом жёлтого цвета, без сомнения, оксидом вольфрама. Через 3—4 мин цвет постепенно изменяется и становится тёмно-фиолетовым, почти чёрным, что указывает, очевидно, на испарение

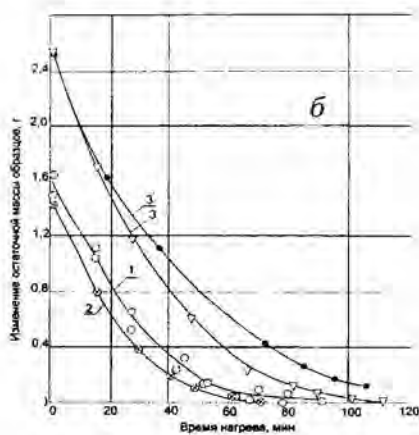
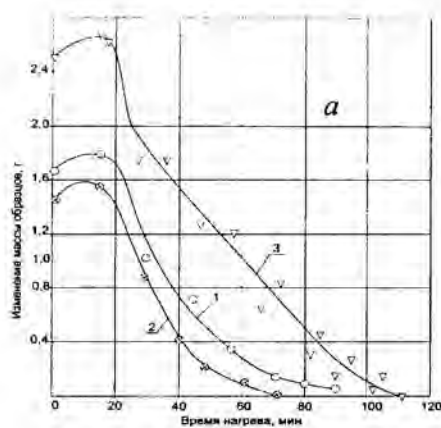
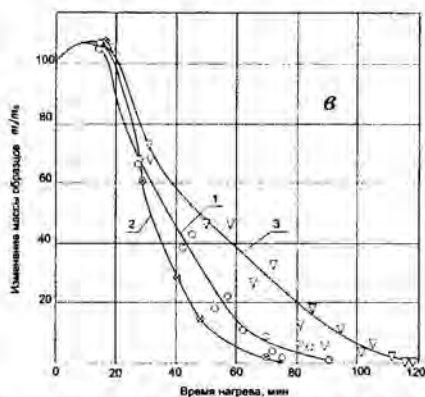


Рис. 3. Зависимость массы (а), остаточной (б) и относительной массы (в) образцов от длительности нагрева: 1—3 — образцы.



из поверхностного слоя оксида вольфрама и образование вольфрамата кобальта. На 5—6 мин появляются явные признаки деформации образца и начала роста оксидных образований. На 8—10 мин уже проявляются основные направления роста оксидов в зависимости от исходной конфигурации образца. В течение последующих 5—10 мин рост продолжается, а до прекращения очередного нагрева размеры образца увеличиваются в два и более раз. Временные характеристики уменьшаются по мере уменьшения образца и несколько разнятся в зависимости от типа материала. Оксидные образования — пористые, но очень твердые и плохо отделяются от основы образца. Структура снятых с образцов образований серо-фиолетового цвета — от микроразмерного порошка до крупинки размером 4—6 и даже 8 мм. В составе образца № 3 несколько больше кобальта и он более стойкий к разрушению.

Если разброс экспериментальных данных уноса массы образцов был сравнительно небольшой, то измерения линейных величин после охлаждения образца и соскабливания слоя оксидов показали очень большой разброс результатов. На рис. 4 представлены данные измерений скорости уменьшения как линейных размеров, так и диаметральных, поделенных пополам. Причиной большого разброса, помимо упомянутых объективных и субъективных факторов, является сложность формы образцов и локальная нестабильность их разрушения. Наличие даже небольших прорезей (канавок) при общих малых размерах приводило к зарождению и продвижению фронтов фазовых превращений. Относительно правильная форма образцов № 3 способствовала наименьшему разбросу данных. Следует отметить также факт влияния локального, даже кратковременного, оплавления образца, которое периодически возникало вследствие высокой степени концентрации лучистого потока в установке УСС-1 ($\dot{\theta}$ до 2 мм) и которого не всегда удавалось избежать применением расфокусировки.

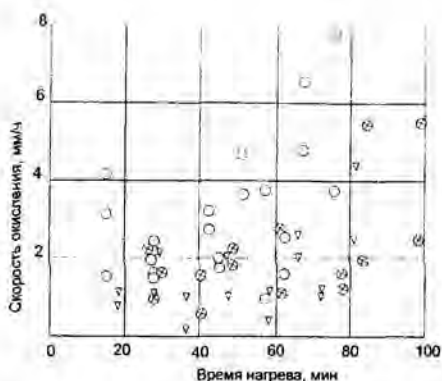


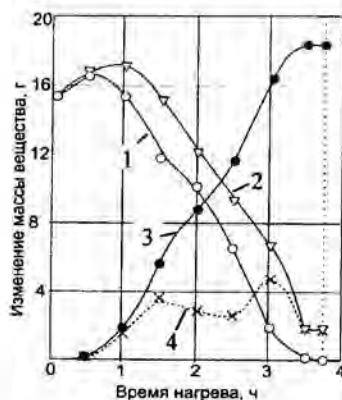
Рис. 4. Разброс экспериментальных данных линейной скорости окисления: \circ , \square , ∇ — образцы № 1—3.

Оплавление материала и образование корочки приводило к экранированию падающего лучистого потока и торможению окисления под ней. При большой длительности нагрева перед полным превращением материала в оксид скорость процесса возрастала. Учитывая наиболее стабильные периоды превращения материалов, очевидно, можно принять как ориентировочные данные средние скорости уноса материалов типа ВК-8 порядка $2,0 \pm 0,5$ мм/мин. С использованием кривых на рис. 3, а, б определены средние скорости уноса массы, которые составили 0,04—0,05 г/мин для образцов № 1 и 2, и 0,025—0,03 г/мин — для № 3.

Эксперименты второй части работы имели две цели: во-первых, оценить кинетические и энергетические характеристики более масштабного процесса; во-вторых, исследовать возможность самоочистки образцов от оксидов в процессе их взаимного трения при вращении реактора (по принципу действия шаровой мельницы), что очень важно для массового производства. Проведено два эксперимента. В первом из них во вращающемся реакторе обрабатывали 10 образцов № 1 (таблица). Особенность эксперимента состояла в том, что образцы по истечении определённого времени нагрева извлекали из реактора для взвешивания, причём отдельно образцы и отдельно отделившиеся от них оксиды в виде порошка или крупинки. Оксиды откладывали в накопитель, образцы (или их твёрдые остатки) возвращали в реактор для продолжения экспериментов до полного их превращения в оксиды. Во втором эксперименте испытаниям подвергали 20 образцов № 3. В этом случае также проводили периодические взвешивания, однако оксиды не изымали, а продолжали вращать в общей массе до полного превращения образцов в оксиды, что определяли как визуально, так и по отсутствию привеса рабочей массы.

На рис. 5 приведены результаты экспериментов с десятью образцами № 1 в виде зависимостей потери массы и накопления оксидов от длительности нагрева в оптической печи УРАН-1. Кривая 2 показывает изменение массы образцов после текущего эксперимента вместе с образовавшимися и отделившимися оксидами. В этих экспериментах, как уже указывалось, образцы не соскабливали, но отделившиеся самостоятельно оксиды удаляли, и кривая 1 соответствует массе образцов, сохранивших целостность и продолжавших подвергаться дальнейшему нагреву. Кривая 3 показывает кинетику накопления отделившихся оксидов, кривая 4 — массу оксидов, изымаемых после каждого текущего эксперимента. Всплеск кривой 4 (точка 3 ч) соответствует образцам, практически полностью превратившимся в оксиды, но еще сохраняющим некоторую целостность. Последующий нагрев привёл к полному превращению образцов в оксиды (точка 3,5 ч).

Рис. 5. Изменение массы 10 образцов № 1 в зависимости от длительности нагрева в оптической печи УРАН-1: 1 — масса без удаленных оксидов; 2 — вместе с оксидами; 3 — масса отделившихся оксидов; 4 — масса извлекаемых оксидов.



Для оценки полноты окисления последнего сбора оксидов массой 1,906 г их дополнительно измельчали в металлической ступе, помещали в чашечку из нержавеющей стали и подвергали отжигу на воздухе в течение 15 мин при температуре 1000 °С, характерной для всех предыдущих экспериментов. Привес массы составил 0,003 г или 0,016%. Этот результат соответствует горизонтальному участку на всех кривых (рис. 5) в промежутке 3,5—3,75 ч.

Результаты групповых испытаний 20 образцов № 2 общей массой 32,7 г приведены на рис. 6. Первое охлаждение и изъятие образцов из кварцевого реактора для взвешивания произведены через 3,5 ч от начала нагрева. За это время все образцы существенно деформировались с образованием оксидных наростов, но сохранили целостность (соскабливание и изъятие осыпавшихся оксидов не проводили). В результате следующего нагрева длительностью 1 ч относительную целостность сохранили 16 образцов, хотя окисление, очевидно, проникло на всю их глубину: привес массы в течение третьего нагрева длительностью 1 ч составил всего 0,04 г или 0,1%. Чтобы окончательно убедиться в полноте окисления материала, собранные оксиды старательно измельчили в ступе, взвесили и ещё раз нагрели в рабочем режиме в течение 20 мин. В результате масса уменьшилась на 0,08 г (0,2%) вследствие, возможно, потерь дисперсного порошка или паров оксидов путём выноса из реактора воздушным потоком, а также потерь при загрузке и выгрузке из реактора.

С целью оценки коэффициента выхода оксидов (КВО), определяемого как отношение фактически полученной массы в результате полного превращения исходного материала отходов в оксиды к теоретически возможному количеству, проведены соответствующие расчёты для обоих случаев “групповых” образцов. Принимая состав сплава ВК-8 как 92% W и 8% Со для обеих групп (10 образцов № 1 и 20 — № 2) и пренебрегая наличием небольшого количества примесей меди и железа в образцах № 1, получили достаточно высокие и близкие между собой значения КВО: 93 и 93,7% соответственно.



Рис. 6. Изменение массы 20 образцов в зависимости от длительности нагрева во вращающемся реакторе в оптической печи УРАН-1.

Исходя из теоретических расчётов, соотношение WO_3 и $CoWO_4$ в полученных оксидах определили как 67 : 33 (% (мас.)). Рентгенофазовый анализ продуктов переработки образца № 2 подтвердил преобладание этих двух фаз, имеющих моноклинную и орторомбическую решётки соответственно. Анализ показал также следы WC и W_2C , как факт присутствия углерода, очевидно, появившегося в виде технологических загрязнений в процессе прессования и спекания деталей*.

Оценивая результаты экспериментов с “групповыми” образцами, следует отметить, прежде всего, что в обоих случаях срабатывал механизм самоочищения основы образцов от оксидов. Сомнения в этом были из-за того, что образцы имели малые массу и габариты, а кварцевый реактор имел гладкую поверхность, как и образцы в исходном состоянии. Поэтому на начальных этапах при вращении реактора наблюдалось лишь скольжение образцов без проворачивания и взаимного трения, однако по мере нарастания оксидных образований процесс ускоряется. Увеличение количества образцов при переработке в солнечных или оптических печах большей мощности также должно способствовать эффективности этого процесса.

Выводы

Исследована кинетика термического превращения отходов деталей из сплава ВК-8 трех видов, близких по составу, но отличающихся по форме, при нагреве в оптических печах, имитирующих концентрированное солнечное излучение. Получены основные характеристики процесса разрушения материала, включая коэффициент полезного выхода оксидов. Подтверждена возможность осуществления процесса самоочищения деталей от оксидов при нагреве во вращающемся реакторе.

1. *Sampath A. Recycling of WC—C from scrap materials / A. Sampath, T. S. Sudarshan // Powder Metallurgy. — 2002. — 45, No. 1. — P. 21—24.*
2. *Пасичный В. В. Исследование физико-технических свойств материалов и покрытий с использованием концентрированной солнечной энергии // Порошковая металлургия. — 1995. — № 7/8. — С. 160—172.*
3. *Зенков В. С. О механизме регенерации вольфрама из композиционных материалов, содержащих медь, свинец и углерод / В. С. Зенков, В. В. Пасичный, Н. И. Малов // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2011. — Вып. 20. — С. 8—12.*
4. *Борд Н. Ю. Регенерация вольфрамсодержащих материалов, высвобождаемых в результате конверсии / Н. Ю. Борд, В. К. Шелег // Проблемы и пути реализации научно-технического потенциала ВПК: Тез. докл. Международ. конф. — К. : НИАТ, 2000. — С. 12.*
5. *Дворник М. И. Переработка вольфрам-кобальтового твёрдого сплава электроэрозионным диспергированием в воде с последующей карбидизацией / М. И. Дворник, А. Д. Верхотуров // Порошковая металлургия. — 2008. — № 7/8. — С. 137—144.*

* Рентгеновский анализ выполнен А. А. Рогозинской.

Особливості переробки відходів дрібних деталей із сплаву ВК-8 при концентрованому променевому нагріві

В. В. Пасічний, С. О. Остапенко, А. А. Рогозинський

Досліджено кінетику термічного перетворення відходів деталей із сплаву ВК-8 трьох видів, близьких по складу, але різних за формою, при нагріві в оптичних печах, які імітують концентроване сонячне випромінювання. Одержано основні характеристики процесів руйнування матеріалів як на одиночних зразках, так і на групах з 10 та 20 штук. Визначено коефіцієнт корисного виходу оксидів (біля 97%). Доведено можливість здійснення процесу самоочищення деталей від оксидів при нагріві у реакторі, що обертається.

Ключові слова: сонячна енергія, термічна переробка відходів, тверді сплави, обертовий реактор.

Peculiarities of alloy BK-8 small details wastes treatment at concentrated radiant heating

V. V. Pasichny, S. A. Ostapenko, A. A. Rogosinsky

Kinetics of thermal transformation of wastes in the form of three dimension type similar composition of alloy BK-8 was investigated at heating in optical furnace. Main characteristics of materials destruction process were obtained as for single samples so for two groups of 10 and 20. Coefficient of the useful oxides yield was determined (about 97%). The possibility of self-cleaning samples of oxides was confirmed at heating in rotating reactor.

Keywords: solar energy, thermal treatment of waste, hard alloy, rotating reactor.