

УДК 669.018; 621.47

В.В.Пасічний, канд.техн.наук (Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, Київ)

### Особливості термічної переробки в сонячній печі відходів із важкого сплаву "великих" розмірів

*Експериментально з використанням сонячної печі потужністю біля 1,8 кВт було визначено основні характеристики та особливості процесу термічної переробки залишку снаряда, габарити якого значно перевищували розмір фокальної плями концентратора сонячної енергії. Одержано три основних види продуктів переробки у вигляді нано- та мікророзмірних порошків  $WO_3$  та спеки розплаву вольфраматів. Осереднені питомі витрати енергії на переробку даного виду відходів склали 23,2 кВт·год/кг.*

*Экспериментально с использованием солнечной печи мощностью около 1,8 кВт были определены основные характеристики и особенности термической переработки остатка снаряда, габариты которого существенно превышали размеры фокального пятна концентратора солнечной энергии. Получено три основных вида продуктов переработки: нано- и микроразмерные порошки  $WO_3$  и спеки расплава вольфраматов. Осреднённые удельные затраты энергии на переработку данного вида отходов составили 23,2 кВт·ч/кг.*

Розробка енергозберігаючих технологій та переробка промислових відходів, що містять цінні інгредієнти, є дуже важливими і часто-густо взаємно пов'язаними проблемами сучасної науки та інженерії. В цьому плані використання відновлюваної сонячної енергії вважається одним із перспективних напрямків досліджень. У попередніх роботах Інституту проблем матеріалознавства НАН України (ІПМ НАНУ), наприклад, [1, 2], досліджувалась можливість термічної переробки в сонячних печах відходів на основі вольфраму, як одного з найбільш дефіцитних і потрібних промисловості металів. Як об'єкт дослідження обиралися або подрібнені матеріали, або деталі, габарити яких не перевищували розмір фокальної плями (робочої зони) концентратора сонячного випромінювання (сонячної печі). Між тим, невеликі розміри робочої зони сонячної печі є одним із її суттєвих недоліків як агрегату для нагрівання, і в практичній діяльності можуть бути ситуації, коли площа нагріву буде значно меншою від габаритів об'єкта нагрівання, особливо у випадках використання сонячних печей невеликої потужності.

**Мета роботи:** дослідження можливості термічної переробки відходів важкого сплаву у вигляді залишку наконечника бойового снаряда з використанням сонячної печі СГУ-3 (концентратор  $\varnothing$  2,0 м, тепла потужність – біля 2 кВт).

Крім визначення традиційних характеристик процесу термічного перетворення конкретного матеріалу, ставилась мета вивчення ще й деяких його особливостей, пов'язаних із габаритами деталі, які значно перевищують розміри фокальної плями, тобто  $D_{сп} \gg D_{зн}$ , де  $D_{сп}$  – умовний діаметр зразка або деталі;  $D_{зн}$  – розмір зони нагріву. Таке співвідношення розмірів в умовах сонячної печі лабораторного типу приводить до локального нагріву як в осьовому, так і в радіальних напрямках. Теоретична фокальна пляма дзеркала установки СГУ-3 становить  $\varnothing$  8,5 мм, що відповідає перерізу 95% кривої Гауса, якій підкоряється розподіл енергії у фокальній плямі.

**Об'єкт дослідження та методика експериментів.** Зразок для досліджень являв собою головку снаряда (рис. 1) діаметром 48,6 мм, верхня частина якої була якимось чином скошена (зовні виглядало, як шляхом оплавлення) під кутом таким чином, що один край мав вишину 29,2 мм, інший – 14,8 мм. Маса зразка дорівнювала 575,85 г.

Хімічний елементний склад матеріалу зразка, визначений спектральним методом, відповідав наступному (у мас. %): W – основа, Ni > 1, Cu < 1, Fe –  $10^{-1}$ , Sn –  $10^{-1}$ .

Експерименти проводилися в сонячній печі СГУ-3 із дзеркальним концентратором  $\varnothing$  2,0 м. Відмінностями експериментальних досліджень,

застосованих у даній роботі, є використання методики нагріву матеріалу до температури плавлення оксидів, що утворюються на поверхні, і випаровування їх із примусовим відсосом та конденсацією в системі з двох пасток (уловлювачів). Не відмовляючись від попередніх "спрощених" методик, значна кількість експериментів була виконана саме за цією методикою.

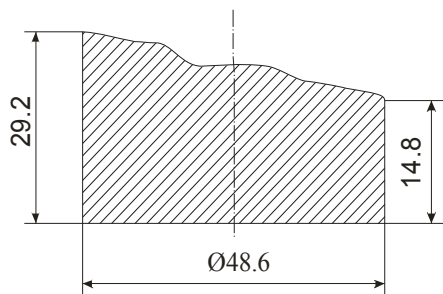


Рис. 1. Ескіз зразка (залишку головки снаряда).

Необхідність її розробки виникла при спробі переробки важких сплавів і псевдосплавів з високим вмістом вольфраму і молібдену з наступних причин. По-перше, ефективність процесу перетворення цих матеріалів без плавлення дуже низька, при тому що випаровування (сублімація) протікає досить активно і в цьому випадку, а це призводить до необґрунтованих втрат цінного продукту та ще й до забруднення оточуючого середовища дрібнодисперсними оксидами важких металів. По-друге, методика випаровування і конденсації дозволяє отримувати продукти переробки відходів як "звичайні", так і якісно нові, а саме: нанодисперсні порошки (в результаті конденсації парів) та мікродисперсні, що утворюються на поверхні, де температура нижче рівня плавлення і випаровування. До того ж, система з двох пасток у ряді випадків дозволяє отримувати окремо оксиди в залежності від густини і молекулярної маси: більш важкі осідають у першій пастці лабіринтового типу, легші – в другій, виготовленій із щільної тканини. На рис. 2 показано принципову схему установки СГУ-3 з пристроями для уловлювання продуктів випаровування. Зауважимо також, що подібну методику переробки важких сплавів з високим вмістом вольфраму (85-90% і вище) з отриманням нанодисперсних порошоків оксидів практично неможливо здійснити у звичайних електропечах.

Зразок закріплювався в обоймі з нержавіючої сталі чотирма гвинтами із загостреними кінцями,

які притискали його по циліндричній поверхні, забезпечуючи при цьому мінімальну тепловіддачу від зразка до обойми. Сама обойма виставлялася в робочій зоні таким чином, щоб центр скошеної поверхні зразка співпадав із фокальною плямою концентратора, тобто на поверхню зразка падав максимальний променевий потік, що відбивався від дзеркала. У процесі експериментів матеріал нагрівався у фокальній плямі до окислення, плавлення оксидів і їх випаровування, пари відсмоктувалися пиლოსосним вентилятором в систему пасток (уловлювачів). Одночасно на поверхнях поза межами фокальної плями утворювались оксидні шари, товщина і структура яких залежали від "місцевої" температури і тривалості нагріву.

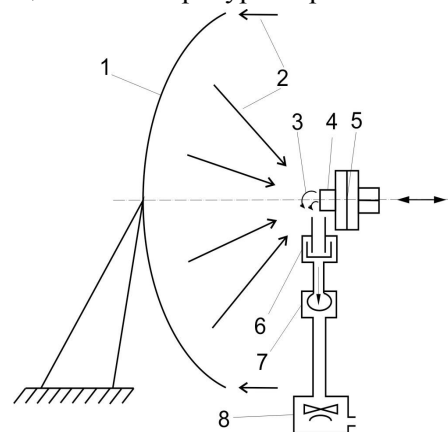


Рис. 2. Принципова схема установки СГУ-3:

- 1 – дзеркальний концентратор; 2 – сонячне випромінювання;
- 3 – пари оксидів; 4 – зразок; 5 – координатник; 6 – лабіринтова пастка; 7 – тканинна пастка; 8 – вентилятор.

Оскільки проміжок між зразком та обоймою не перевищував десятих часток мм, утворення оксидів на боковій поверхні було незначним внаслідок недостатнього доступу повітряного кисню, в той час як на тильній ("холодній") поверхні регулярно утворювався шар оксидів товщиною до 1,5 мм і більше. На відміну від більшості попередніх матеріалів, що містять вольфрам [1], зразок зважували до нагріву, а потім тільки після того, як з нього знімали оксидні утворення, безпосередньо не знімаючи з державки, щоб вони не обсипалися завчасно, бо були надто крихкі. Їх також зважували та додавали до більш міцної маси, яку скоблили зі зразка, визначаючи таким чином загальну масу отриманих оксидів (окрім тих, що накопичувались у системі пасток). Звільнений від оксидів (у межах можливостей "ручної технології") зразок підлягав наступному сеансу нагрівання. По мірі

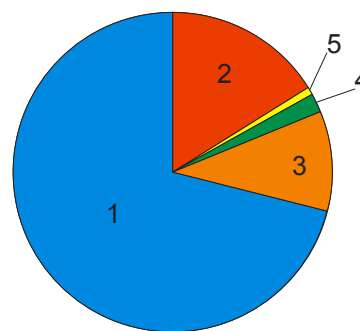
накопичення в системі вловлювачів продуктів відсмоктування і конденсації, їх зважували окремо, додаючи до загальної маси отриманих оксидів. Деякою особливістю даного матеріалу і експериментів з ним було утворення у найбільш гарячій зоні шару розплаву, який накопичувався на поверхні зразка, поступово стікаючи в менш гарячу зону, але не падаючи з поверхні. Такі напливи відокремлювались та зважувались окремо з певною часткою порошку світло-жовтого оксиду вольфраму, що прилипає до темного розплаву.

**Результати експериментів.** У результаті проведених 8 експериментів тривалістю від 5 до 30 хв при загальних 147 хв нагріву маса зразка зменшилась на 138,9 г, і таким чином середня швидкість втрати маси дорівнювала 0,947 г/хв. У центральній зоні зразка, куди постійно спрямовувався концентрований променевий потік, утворилася лунка глибиною 6,1 мм, що відповідає середній лінійній швидкості  $4,15 \cdot 10^{-3}$  мм/хв. Наведені середні значення швидкостей дещо менші від реальних величин, оскільки в даному випадку не враховувались інтервали перехідних періодів від початку нагріву до оплавлення та виходу на режим квазістаціонарного перетворення (деструкції та виносу) матеріалу. Зауважимо, що завдяки безінерційному характеру нагріву в сонячній печі плавлення і випаровування оксидів, що утворювались, візуально спостерігалось вже на 10-15 хвилини від початку кожного експерименту.

Загальний збір із поверхні зразка порошку оксидів становить 102,66 г, розплаву – 33,92 г, разом порошку і розплаву – 136,58 г. Крім того, очищення системи вловлювачів після восьми експериментів дало такий результат: 9,6 г конденсованого порошку оксиду із тканинної пастки; 0,956 г – з лабіринтової; ще 0,284 г продукту осіло в шлангу перед тканинною пасткою; разом – 10,84 г. Таким чином, сумарний збір продуктів переробки склав 147,42 г. Порошковий здобуток оксидів складає 77%, розплав – 23% від загальної маси отриманих продуктів термічної переробки даного матеріалу. Схема відносного розподілу отриманих продуктів наведена на рис. 3.

Порівняння сумарних величин здобутку продуктів переробки (147,42 г) та зменшення маси зразка (138,9 г) показали, що були певні втрати кінцевого продукту. Візуальні спостереження сві-

дчили, що відносно великий розмір зразка не дозволяв наблизити забірну трубку відсмоктувальної системи на відстань, яка б забезпечувала достатній відбір парової фази (надмірне наближення трубки до робочої зони зразка призводило до її термічного руйнування). Водночас не було зафіксовано втрат рідинної фази (розплаву): завдяки досить високій в'язкості вся розплавлена маса накопичувалася на зразку і знімалася з його поверхні після охолодження. Таким чином, усі втрати були пов'язані з випаровуванням тієї частки плавлених оксидів, що не попадала в систему відсмоктування. Цей процес був особливо помітним при наявності поривів вітру, що супроводжували експерименти. Розрахунок теоретично можливого виходу продукту було проведено в припущенні, що вихідний матеріал складається з 87% W та 13% Ni. В цьому випадку втрати продукту складають 12,7%.



**Рис. 3. Схема розподілу отриманих продуктів термічної переробки матеріалу:** 1 – оксиди із поверхні зразка; 2 – розплав; 3 – нанодисперсний конденсований оксид із тканинної пастки; 4 – конденсований оксид із лабіринтової пастки; 5 – конденсована суміш оксидів із труби між пастками.

Питомі витрати променевої енергії були розраховані як середні для умов проведених експериментів. Вони складають 23,2 кВт/год/кг.

Деякі додаткові зауваження відносно особливостей поведінки матеріалу і зразка в цілому. Оскільки діаметр зразка у даному випадку в 5 разів перевищував розмір фокальної плями дзеркального концентратора, то як у процесі нагрівання, так і після охолодження на робочій ("гарячій") поверхні спостерігалися концентричні кола в залежності від фазового стану речовини. В центральній частині діаметром біля 8,5 мм, що відповідає розміру теоретичної фокальної плями дзеркала, в процесі нагрівання відбувалось найбільш активне плавлення та випаровування оксидів, що з часом привело до утворення лунки. Колір пове-

рхні цієї плями був темним і майже чисто металічним, тобто процес випаровування нагадував скоріше сублімацію. Після охолодження колір центральної плями перетворювався на жовтий завдяки утворенню тонкого шару оксиду вольфраму в процесі поступового охолодження зразка. При деякому збільшенні зображення на поверхні спостерігалися мікроскопічні краплини розплаву  $\varnothing$  0,2-0,3 мм, які вочевидь були середовищем і джерелом утворення парів оксидів.

Далі в радіальному напрямку від центра – кільце діаметром біля 15 мм більш щільного шару оксиду вольфраму завширшки від 2 до 5 мм. За цим кільцем – послідовно дві чорні концентричні смужки шириною 0,5-1,0 мм, між якими та далі – дві жовті смужки оксиду шириною 2-2,5 мм. Далі – наплив розплаву чорного кольору з перевагою маси у нижній частині зразка (вочевидь, вольфрамату або евтектики – покажуть відповідні додаткові аналізи, що виходить за межі даної роботи). Поза цим напливом – більш-менш рівномірний шар оксиду вольфраму товщиною 0,5-0,6 мм до краю зразка, місцями – з темним відтінком.

Нижня ("холодна") поверхня зразка, температура якої по центру сягала  $960^{\circ}\text{C}$ , була також покрита темно-жовтим шаром оксидів товщиною до 2 мм, на якому білим сяйвом виблискували у великій кількості дрібні кристалики. Можливо, термодинамічні умови в цій частині зразка були більш прийнятні для кристалізації оксидів.

Описана структура робочої поверхні зразка відповідає першим сеансам нагріву. По мірі збільшення загальної тривалості нагріву зразка співвідношення розмірів структурних поверхневих утворень дещо змінювалось.

Підсумовуючи отримані результати, зауважимо, що значне збільшення розмірів об'єкта термічної переробки, тобто однобічний локальний нагрів, приводить до певного перерозподілу співвідношення отриманих продуктів переробки: за рахунок збільшення площі окислення матеріалу в діапазоні температур, нижчих від рівня плавлення та активного випаровування оксидів, збільшується маса "мікророзмірних" оксидів відносно маси конденсованих порошків, що осідають у пастках. Зрозуміло, що перехід від "індивідуальної" обробки зразка до масової в умовах більш масштабного процесу та зміни температурного режиму, особливо при наявності регулярного очищення поверхні від оксидів шляхом, напри-

клад, обертання реактора і взаємного тертя деталей, співвідношення кількості отримуваних продуктів може значно змінюватися, причому в обидві сторони. Зауважимо також, що традиційні мікророзмірні оксиди можуть бути перетворені в нанопорошки шляхом їх повторної переробки в режимі випаровування і конденсації в сонячній печі.

На завершення коротко розглянемо можливість розширення використання сонячних печей за межі лабораторних досліджень. У роботі [3] з цього приводу робиться висновок, що з часом високотемпературні "сонячні" технології стануть економічно ефективними, причому перспективними будуть процеси, пов'язані з виробництвом дорогої хімічно чистої продукції, з високотемпературною поверхневою обробкою матеріалів або синтезом оксидних з'єднань. На погляд автора даної роботи, саме процеси переробки промислових відходів, що містять цінні інгредієнти, особливо вольфрам і молібден, мають гарні перспективи їх реалізації з використанням сонячних печей комерційного рівня.

**Висновки.** 1. Розроблено методику термічної переробки в сонячних печах промислових відходів із високим вмістом вольфраму при використанні відновлюваної концентрованої сонячної енергії.

2. Очевидно, що при плануванні процесу термічної переробки відходів у сонячних печах необхідно враховувати масштабний фактор як співвідношення габаритів об'єкта переробки та розмірів робочої зони. Перевищення у певних межах габаритів відходів над розміром зони нагріву не є перешкодою для обробки, але призводить до отримання комплексу продуктів переробки, що відрізняються поміж собою розміром, структурою і хімічним складом. Кількісне співвідношення таких продуктів залежить від декількох факторів (хімічного складу матеріалу, площин "гарячої" та "холодної" зон, конфігурації об'єкта обробки і розподілу температур та ін.).

1. *Пасічний В.В.* Універсальна двопозиційна сонячна піч "Каскад" та методика термічної переробки відходів вольфрамового дроту // Відновлювана енергетика. – 2009. – № 2. – С. 25–29.

2. *Пасічний В.В., Корчелман В.С., Остапенко С.А., Пасичная М.С.* Исследование кинетики разрушения отходов твердого сплава в форме стержня при термической переработке в солнечной печи / Труды. 5-й м/нар. конф. "Материалы и покрытия в экстремальных условиях" (МЕЕ-2008, 22-26 сент. 2008, Жуковка, АР Крым, Украина) // – Киев: "Академперіодика", 2008. – С. 404.

3. *Пасичная М.С., Пасичный В.В.* О высокотемпературных технологических процессах в солнечных печах и их экономике (Обзор) / Эко-технологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 3. – С. 22–26.