

УДК 546.78

Резніченко В.В., Бутенко А.М., Лобойко О.Я.

ЗАЛЕЖНІСТЬ СЕРЕДНЬОГО РОЗМІРУ ПОДРІБНЕНИХ ЧАСТОК ВТОРИННОЇ ВОЛЬФРАМВМІСНОЇ СИРОВИНИ ВІД ШВИДКОСТІ СПІВУДАРЯННЯ

Вступ. Вольфрам є одним із тих важливих металів, які широко використовують у різних галузях промисловості, особливо – в машинобудуванні. Аналіз розвитку техніки і технології здобування вольфраму із його мінералів за останні роки значно знизився внаслідок виснаження його мінеральних ресурсів. Однак аналіз літературних джерел вказує на те, що в Україні практично відсутні енергозберігаючі технології вилучення із вторинної вольфрамвмісної сировини саме металічного вольфраму, тобто у тому вигляді, у якому він використовувався за умов виготовлення тієї чи іншої продукції, а саме інструментальних, жароміцних сталей, серцевин бронебійних снарядів, тощо.

Постановка задачі досліджень. Відомі технології в цьому напрямку неминуче пов'язані із попереднім подрібненням вольфрамвмісної сировини. Це, очевидно, пов'язано з тим, чим тонше буде подрібнений початковий вольфрамвмісний матеріал, тим повніше і чистіше буде металічний вольфрам, що вилучається з нього. Одним із чинників, що ослаблюють міцність вольфрамвмісних композиційних матеріалів, на нашу думку, є виникнення в них мікротріщин. За основу вирішення цієї задачі була взята концепція щодо різних коефіцієнтів термічного розширення компонентів зразків, що підлягали переробки. Так, наприклад, у сплаві ВНЖ-90 коефіцієнт термічного розширення вольфраму по відношенню до коефіцієнтів термічного розширення інших компонентів, феруму та ніколю, відрізняється у десятки разів.

Як відомо, більшість технологічних рішень щодо витягнення вольфраму як у чистому стані, так і у вигляді його сполук пов'язані із кислотним або електролітичним вищолоченням відповідних компонентів із матеріалів, що перероблюються. Але на заваді здійснення цього технологічного рішення є занадто висока твердість і міцність практично усіх виробів за участю вольфраму, а саме, наприклад, буровий і ріжучий інструмент, фрези, штампи, пили тощо. Тому метою даного дослідження була розробка енергозберігаючої технології, за допомогою якої можна було б значно зменшити мікротвердість зразків вторинної вольфрамвмісної сировини, яка б могла поступатись навіть звичайним виробам із сталі.

Експериментальна частина. Безумовно, що в процесі використання вольфрамвмісних композиційних матеріалів їх твердість дещо зменшується, але все ж таки залишається достатньо значною. Проведені нами дослідження показують, що таке зменшення хоч і має місце, але не таке вже і значне. Твердість, наприклад, щойно виготовленого ріжучого інструменту може сягати 280 кг/мм^2 (за Віккерсом). Після закінчення терміну експлуатації вона знижується в середньому до значення 238 кг/мм^2 , тобто приблизно на 15 %. Отже можна сказати, що твердість відпрацьованого інструменту все ще залишається досить значною, що безумовно викликає значні труднощі при здійсненні тонкого подрібнення вихідної вольфрамвмісної сировини, бо це тягне за собою як великі енергозатрати, так і значні втрати металоємності подрібнюючого устаткування.

Отже, подрібнення, наприклад, відпрацьованого інструмента, виявляється не такою вже і дешевою технологічною операцією, крім того, вона обов'язково пов'язана із привнесенням у вихідну сировину певної кількості домішок, які потім теж підлягають вилученню.

Для вирішення проблеми видобування вольфраму із вторинних вольфрамвмісних композиційних матеріалів на першому етапі її здійснення пов'язане із зменшенням їх твердості [1].

В роботі [2] було показано, що найбільш оптимальною температурою нагріву зразків вторинної вольфрамвмісної сировини після якої міцність зразків практично не змінюється під час проведення циклів «нагрів – охолодження» є 700 °С. При цьому нижньою граничною температурою була обрана 25 °С. Випробування зразків на міцність в циклі нагрів – різке охолодження показала, що їх мікротвердість знижувалася в середньому на 25 %.

Дані роботи [3] свідчать, що довготривалість високотемпературної термічної обробки вторинної вольфрамвмісної сировини теж відіграє не останню роль у зниженні її мікротвердості. Цей факт підтверджується дослідженням залежності мікротвердості від тривалості термообробки при оптимальній раніш встановленій верхній граничній температурі (700 °С) з подальшим їх різким охолодженням. Встановлено, що подібна температурна обробка призводить до зменшення мікротвердості досліджуваних зразків, але основне її зниження припадає на перші 25 хвилин термообробки. Більш тривале нагрівання в інтервалі температур 700–800 °С істотно не впливає на величину мікротвердості зразків.

Визначено [4], що поряд із температурою і довготривалістю термообробки на мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини може впливати також і його кратність. Отримані дані свідчать, що найбільше падіння мікротвердості зразків має місце після першої термообробки (одного циклу нагріву – охолодження), досить незначна після другої, і практично не змінюється після третього і четвертого.

На основі вказаного вище, можна стверджувати, що найбільш оптимальними параметрами здійснення термообробки вольфрамвмісних композиційних матеріалів є температура 700 °С, довготривалістю 25 хвилин впродовж одного циклу „нагрів – охолодження”.

Оскільки верхнє граничне значення температури було встановлено, представляє певний інтерес продовжити дослідження за зміненням міцності зразків при більшому значенні перепаду температури, причому за рахунок зміни нижнього граничного значення температури. Встановлювати нижнє граничне значення термообробки найпростіше можна за допомогою охолоджувальних сумішей різного складу на основі солей [5]. Багато з них мають властивість поглинати за умови розчинення значну кількість теплової енергії. Якщо користуватися для розчинення солі не водою, а снігом або льодом то можна отримати ще більш низьку температуру охолодження за рахунок теплоти плавлення льоду. Для створення великої поверхні стикання попередньо сіль та лід піддавали сильному подрібненню.

На першому етапі досліджень за основу вибирали солі, що складаються із одного і того ж катіону (у нашому випадку, Na^+), і різних за природою аніонів. Тобто, готували охолоджувальні системи змішуванням льоду і солей складу NaCl , NaNO_3 , і $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відповідно.

Сутність проведення циклів термообробки полягала у тому, що зразки вторинної вольфрамвмісної сировини поміщали у попередньо розігріту до температури 700 °С піч і витримували за цієї температури 25 хвилин, потім їх виймали і різко охолоджували до відповідної температури. Після виконання циклу термообробки мікротвердість зразків вимірювали за допомогою прибору ПМТ-3М за методом Віккерса. Як вихідну вторинну вольфрамвмісну сировину використовували сплав ВНЖ-90.

Аналіз отриманих даних свідчить, що при застосуванні охолоджувальної суміші на основі NaCl спостерігається більш значне зниження мікротвердості зразків вторинної вольфрамвмісної сировини у порівнянні з іншими солями з різною природою аніону. Напевно, причину такого зниження мікротвердості зразків можна пояснити активуючою дією хлорид-йона, який поряд із наслідками процесу термообробки виявляє також і розклинюючу дію в частині розвинення вже утворених мікротріщин.

Тому викликало певний інтерес дослідження впливу зниження температурного інтервалу термообробки за рахунок охолоджувальних сумішей виготовлених за участю хлорид-йону, сполучених із різними за природою катіонами. Серед яких використовували NaCl, MgCl₂, AlCl₃. Цикли термообробки нагрів – охолодження проводили за однакових умов.

Отримані дані дають підстави стверджувати, що найбільш вагомими результатами в частині утворення і розвинення мікротріщин у вторинній вольфрамвмісній сировині можна досягти за рахунок застосування охолоджувальної суміші на основі AlCl₃. Очевидно, це пов'язано з тим, що за однакової концентрації використаних солей з одного моль Алюміній хлориду утворюється у тричі, у порівнянні з NaCl і у півтора рази більше хлорид-йонів, у порівнянні з MgCl₂, що відповідають за розвинення мікротріщин. Перевагою застосування AlCl₃ є також і те, що її застосування дозволяє довести перепад температур з 700 °С до -50 °С, завдяки чому мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини знижувалася ще приблизно на 25 % відносно зразків, які зазнавали різкого охолодження до кімнатної температури, а отже і знизити енергоємність подальшої переробки [6].

Для підтвердження висновків зразки термооброблені у відповідності із знайденими оптимальними параметрами, попередньо подрібнені за допомогою фрикційного пресу до шматків крупністю ≈ 5 мм, піддавали подальшому подрібненню з використанням спеціального подрібнюючого обладнання – відцентрово – ударного млина, в якому реалізується принцип ударної дезінтеграції. За принципом дії млини цього типу відрізняються наявністю фільтрів для класифікації подрібненого матеріалу.

Експерименти проводили на одноступеневому відцентрово – ударному млині ДИА-1 з діаметром ротору 350 мм із вбудованим сепаратором. Під час досліджень визначали залежність зміни середнього розміру частинок від швидкості їх співударяння за однакової довготривалості процесу. Для досліджень були взяті зразки вторинної вольфрамвмісної сировини, які зазнали попередньої термообробки нагрів / різке охолодження за участю води, і зразки вторинної вольфрамвмісної сировини, що зазнали попередньої термообробки нагрів / різке охолодження за участю вже не води, а охолоджувальної суміші на основі AlCl₃. Залежність середнього розміру подрібнених часток від швидкості співударяння наведено на рис. 1.

Аналіз експериментальних даних, наведених на рис. 1 показує, що у зразків вторинної вольфрамвмісної сировини, що піддавали попередній термообробці нагрів / різке охолодження за участю охолоджувальної суміші на основі AlCl₃ за швидкості співударяння більш ніж 90 м/с спостерігається стабілізація середнього розміру частинок, і підвищення швидкості обертання ротору відцентрово – ударного млина не є доречним, на відміну від зразків, що піддавали попередній термообробці нагрів / різке охолодження водою за кімнатної температури, тобто нижнього граничного значення термообробки.

Ще одним підтвердженням наведеного вище висновку є експеримент, в якому вирішувалося питання щодо залежності ефективності подрібнення зразків із вторинної сировини від лінійної швидкості ротору. Результати досліджень наведені у таблиці.

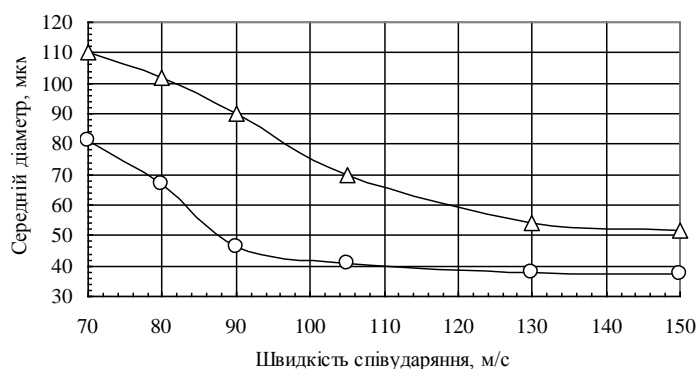


Рисунок 1 – Залежність середнього розміру подрібнених часток від швидкості співударяння, термооброблених за участю H₂O (Δ) і охолоджувальних сумішей на основі AlCl₃ (O)

Таблиця – Залежність ефективності подрібнення зразків із вторинної вольфрамвмісної сировини від лінійної швидкості ротору млина

Швидкість обертання, м/с	50	75	90	100	110
Ефективність помолу після циклу термообробки (700 °С–25 °С), %	70,1	77,4	85,2	92,7	95,1
Ефективність помолу після циклу термообробки (700 °С–(-50 °С)), %	85,4	93,7	98,0	98,2	98,3

Як видно із таблиці, збільшення лінійної швидкості обертання ротора призводить до підвищення ефективності помолу зразків. Відносно незначна ефективність подрібнення частинок менших за 50 мкм при однаковій зафіксованій довготривалості процесу можна пояснити зниженням кінетичної енергії при їх співударянні. Отримані дані знаходяться у відповідності із даними [7] щодо подрібнення мінералів типу базальту, граніту та ін.

Висновок. Таким чином, на підставі запропонованого технологічного рішення щодо зменшення початкової мікротвердості зразків вторинної вольфрамвмісної сировини за рахунок проведення циклу різкий нагрів / різке охолодження (700 °С–(-50 °С)) із використанням охолоджувальної суміші на основі хлоридів високоактивних металів, зокрема, алюміній трихлориду, дозволило досягти за допомогою відцентрово-ударного млина навіть усього за швидкості близько 90 м/с отримати ступінь подрібнення відпрацьованих зразків сплаву ВНЖ-90 до 40 мкм. Це в свою чергу сприяло за рахунок подальшої кислотної обробки вилучити порошкоподібний металічний вольфрам з чистотою 99,9 %. Такий підхід запровадженню лише трьох технологічних операцій: термообробки, подрібнення, кислотне вилучення замість десяти, у порівнянні із вже відомими технологічними рішеннями, що безумовно сприяло збереженню як матеріальних, так і енергетичних ресурсів.

Література

1. Резніченко В.В., Бутенко А.М., Тігарчук Ю.В., Лобойко О.Я. Визначення залежності ступеня подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини від способу їх термообробки // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2008.– № 33.–С. 120–126.

2. Резніченко В.В., Тітарчук Ю.В., Бутенко А.М., Русінов О.І. Вплив термообробки на мікротвердість композиційних матеріалів на основі вольфраму // I Міжнародна (III) Всеукраїнська конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, НТУУ „КПІ”, 23–25 квітня 2008. – С. 45.

3. Резніченко В.В., Тітарчук Ю.В., Бутенко А.М., Русінов О.І. Технологічні аспекти вилучення вольфраму із його вторинної сировини // VI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, Харків, НТК „Інститут монокристалів”, 4–6 червня 2008. – С. 84.

4. Резніченко В.В., Тітарчук Ю.В., Бутенко А.М., Лобойко О.Я. Технологічні аспекти вилучення вольфраму із його вторинної сировини. // Матеріали XVI Міжнародної науково-практичної конференції „Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я”. Харків: НТУ „ХПІ”, 4–6 червня 2008. – С. 452.

5. Гороновский І.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1987.– с. 829.

6. Резніченко В.В., Бутенко А.М., Маркова Н.Б., Лобойко О.Я. Особливості термообробки вторинної вольфрамвмісної сировини // II Міжнародна (VI) Всеукраїнська конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, НТУУ „КПІ”, 22–24 квітня 2009. – С. 27.

7. Надутый В.П., Мищенко Т.В. Определение зависимости технологических показателей измельчения от динамических параметров центробежно – ударной мельницы // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006.– № 25.–С. 97–101.

УДК 546.78

Резніченко В.В., Бутенко А.Н., Лобойко А.Я.

ЗАВИСИМОСТЬ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ЧАСТИЦ ВТОРИЧНОГО ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ОТ СКОРОСТИ СОУДАРЕНИЯ

В статье приведены результаты исследований зависимости среднего размера измельченных частиц вторичного вольфрамсодержащего сырья от скорости соударения. Определены оптимальные параметры измельчения в одноступенчатой центробежно–ударной мельнице отработанных сплавов на основе вольфрама. Экспериментально установлена зависимость эффективности измельчения образцов вторичного вольфрамсодержащего сырья от линейной скорости ротора мельницы.

Reznichenko V.V., Butenko A.N., Loboyko A.Y.

DEPENDENCE OF MIDDLE SIZE OF CRUSHED PARTICLES FROM SECOND RAW MATERIAL THAT CONTAINS TUNGSTEN ON IMPACT VELOCITY

The results of the research of dependence of middle size of crushed particles from second raw material that contains tungsten on impact velocity were performed. Optimal parameters of crushing of used fusions based on tungsten in centrifugal-hitting mill were defined. The dependence of impact efficiency of second raw material that contains tungsten on linear rotor velocity was set.