

## Термическая переработка в оптической печи отходов твёрдого сплава ВН10

В. В. Пасичный, С. А. Остапенко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
НАН Украины, Киев, e-mail: [pasich2008@meta.ua](mailto:pasich2008@meta.ua)

*Проведено исследование процесса термической переработки изделия из твёрдого сплава ВН10 с использованием оптической печи УРАН-1, моделирующей нагрев концентрированным солнечным излучением. Получены кинетические характеристики процесса высокотемпературного превращения материала в оксиды, оценен коэффициент полезного выхода конечного продукта переработки сплава.*

**Ключевые слова:** переработка отходов, твёрдый сплав, солнечная энергия, оптическая печь.

### Введение

Вольфрам является одним из наиболее востребованных промышленностью металлов. Однако его природные запасы во многих странах отсутствуют или крайне ограничены. Поэтому переработка содержащих вольфрам отходов является очень актуальной задачей. Известные методы переработки требуют довольно значительных затрат электроэнергии. В Институте проблем материаловедения НАН Украины проводятся исследования процессов термической переработки отходов с применением для нагрева концентрированного солнечного излучения, как возобновляемого вида энергии. Солнечные печи (гелиоустановки) — это вид установок, применение которых требует учёта ряда их специфических особенностей, таких как односторонний и ограниченный по площади лучистый нагрев в окислительной (воздушной) среде, трудности замера температуры нагреваемого объекта оптическими методами, необходимость слежения за Солнцем и нетрадиционный подвод теплового потока "снизу вверх" в установках прямого слежения и др. Эти особенности оказывают то или иное влияние на процессы термической переработки промышленных отходов в зависимости не только от их химического состава, но и от геометрических размеров и формы нагреваемого объекта. Прежде всего, это касается процессов, исследуемых с применением солнечных печей лабораторного типа, то есть установок малой мощности. Такие исследования не моделируют в полной мере предполагаемую технологию промышленного уровня, но позволяют получить исходные данные для её проектирования.

Цель данной работы — исследовать механизм и кинетику термического превращения твёрдого сплава ВН10 в виде образца сложной формы и размеров, превышающих размер фокального пятна установки лучистого нагрева, а также оценить эффективность процесса, получить продукты переработки отходов для определения их дальнейшего применения.

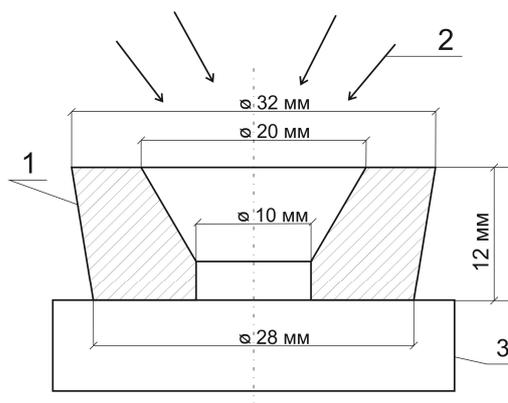
### Объект и методика исследования

Эксперименты проводили с использованием оптической печи типа УРАН-1, в которой источником излучения, имитирующего концентрированный солнечный свет, служит дуговая ксеноновая лампа ДКСШРБ-10000-1, концентратором излучения — эллипсоидное зеркало  $\phi$  600 мм.

Образец сплава ВН10 для исследования представлял собою полую деталь урезанной конической формы (типа ступицы), габаритные размеры которой составляли:  $\phi$  32 мм вверху и 28 мм внизу при высоте 12 мм и средней толщине стенок 6 мм (рис. 1). Лучистый тепловой поток направляли сверху вниз с таким расчётом, чтобы максимум излучения попадал на внутренние стенки образца. Поскольку часть теплового потока проходила сквозь осевое отверстие в детали, её размещали на кварцевой пластине, которая благодаря оптической прозрачности не подвергалась разрушению. Химический состав сплава ВН10 состоит из карбида вольфрама WC (90%) и никеля (10%) [1].

Методика экспериментов незначительно отличалась от ранее апробированной на других твёрдых сплавах, в частности ВК8 [2]. Предварительно взвешенный и измеренный образец размещали в фокальной зоне концентратора излучения, постепенно в течение около 3 мин нагревали его до температуры начала видимого термического превращения материала, что проявлялось газовыделением и изменением окраски образца. По истечении определённого времени (в среднем 20—30 мин) нагрев образца прекращали и после охлаждения взвешивали и измеряли. После накопления слоя оксидов их удаляли, образец вновь взвешивали, измеряли и подвергали очередному циклу нагрева. Циклы повторяли до полного превращения материала образца в оксиды. Температуру в различных точках образца измеряли термопарой типа ХА (диаметр электродов — 0,2 мм). Как и в работе [2], методика экспериментов предусматривала недопущение плавления и испарения оксидов, что в условиях определённой нестабильности электрической дуги — источника лучистого нагрева требовало периодической корректировки температуры изменением вольт-амперных характеристик ксеноновой лампы. В данной работе уровень температур нагреваемой поверхности был 950—1050 °С, выше которого начиналось плавление оксидов. Отметим, что вследствие одностороннего характера нагрева и сложной формы образца перепад температур между рабочей и донной поверхностями составлял 200—250 °С, перепад по боковой образующей — в этих пределах.

Рис. 1. Схема и основные размеры образца: 1 — образец; 2 — лучистый тепловой поток; 3 — кварцевая подложка.



## Результаты экспериментов и их обсуждение

Чтобы образец, первоначальная масса которого составляла 67,8 г, довести до полного превращения в оксиды, понадобилось провести 10 циклов нагрева суммарной длительностью 290 мин. В результате было получено 78,978 г оксидов, предположительно смеси триоксида вольфрама  $WO_3$  и вольфрамата  $NiWO_4$ . Поведение материала и механизм разрушения образца можно кратко описать следующим образом. После первых трёх минут выхода на режим до температуры  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 мин нагрева образец активно выделяет газ, цвет его поверхности постепенно изменяется от исходного серого на жёлто-коричневый. Температура в рабочей зоне повысилась до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , оставаясь неизменной на периферийных участках образца, чему способствует, вероятно, воздушный поток вытяжной вентиляции, обязательной при работе электродуговых устройств. После завершения 1-го цикла нагрева и остывания образца поверхность его имела налёт жёлтого цвета (очевидно,  $WO_3$ ), прочно связанный с основой. Размеры образца со всех сторон немного увеличились — до 0,5 мм. В течение последующих двух циклов нагрева по 20 мин на образце усилился жёлто-зелёный цвет и стали появляться мелкие трещинки, увеличивающиеся по мере продолжения циклов при одновременном росте размеров образца. Как известно, это явление вызвано увеличением объёма каждого моля вольфрама при его превращении в оксиды или в молекулы вольфрамата. К концу 3-го цикла размеры трещин в зависимости от местоположения составляли от 1,3 до 2 мм, к концу 5-го — 6 мм и более. Резко углубились и расширились трещины в слоях оксидов. На рис. 2 показан внешний вид образца после 2-го и 3-го циклов (левая вертикаль) и 4-го и 5-го (справа). На этом этапе (5-й цикл) начали самопроизвольно опадать отдельные частицы оксидов, поэтому было принято решение вручную удалять слои оксидов лёгким нажатием пальцев. Такой нетрадиционный приём может быть заменён в случае осуществления более масштабного процесса применением вращающихся тиглей, в которых самопроизвольное очищение деталей от оксидов происходит за счёт взаимного трения объектов термической обработки. Реальность такого процесса была показана авторами в работе [2] на примере переработки двух партий более мелких изделий из твёрдого сплава типа ВК8 при одновременной закладке в реактор последовательно 10 и 20 образцов.



Полное превращение материала образца в оксиды произошло по завершении 10-го цикла. Для оценки полноты окисления отделившиеся частицы материала после 5-го, 8-го и 10-го циклов подвергали дополни-

Рис. 2. Внешний вид образца детали из твёрдого сплава ВН10 после 2-го и 4-го циклов нагрева (слева), 5-го и 6-го (справа).

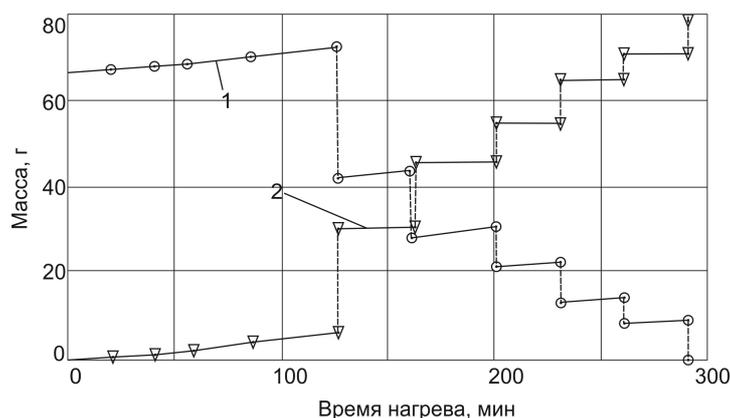


Рис. 3. Изменение массы образца (1) и накопления массы оксидов (2) в зависимости от времени нагрева.

тельному нагреву при температуре 1000 °С в течение 15 мин. Первые две группы частиц показали уменьшение массы на 0,06 и 0,08% (0,012 и 0,017 г), что вызвано, видимо, испарением оксидов вольфрама и потерями при взвешивании. Остатки материала, полученные после 10-го цикла, в результате дополнительного нагрева прибавили в массе 0,116 г (2,6%), что свидетельствует о доокислении оставшейся части материала, претерпевшего термическое превращение.

В отличие от предыдущих близких по методике исследований, например [2], результаты экспериментов в данной работе представлены на рис. 3 в ином графическом виде. Вместо непрерывных кривых, характеризующих изменение массы образца после нагрева и построенных по данным взвешивания его вместе со слоем оксидов и после их удаления, на рис. 3 приведены кривые, на которых каждый акт очищения оксидов отмечен пунктирным скачком. Кривая 1 (скачки вниз) отражает изменение массы образца до её исходного положения перед очередным тепловым воздействием. Аналогичный подход касается кривой 2 с той разницей, что наращивание получаемой массы оксидов направлено скачком снизу вверх. Как уже отмечалось, первый съём оксидов был проведен после пятого цикла нагрева, суммарная длительность которых составила 125 мин. При этом сбор оксидов составил 45% относительно исходной массы, хотя до этого момента обсыпались самопроизвольно при взвешивании лишь отдельные частички. Несмотря на лёгкость отделения оксидного слоя от поверхности образца, дальнейшее ручное измельчение крупинки требовало определённых усилий.

### Определение эффективности процесса переработки

Эффективность процесса термической переработки отходов может характеризоваться несколькими показателями, например скоростью превращения исходного материала в конечный (ожидаемый) продукт, скоростью накопления конечного продукта, удельными затратами энергии на единицу получаемого продукта, наконец, отношением количества полученного продукта к теоретически возможной величине. Могут быть и другие характеристики, например химическая чистота, требующие дополнительных исследований, которые выходят за рамки данной работы.

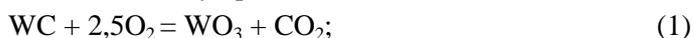
Средние скорости превращения исходного материала и накопления оксидов можно определить простым делением соответствующих исходных

и конечных величин, приведенных ранее, на суммарное время нагрева образца, получая в результате 0,222 и 0,26 г/мин соответственно. Те же скорости, определённые из рис. 3 на участке от 150 мин до конца процесса, оказались несколько выше: 0,25 и 0,28 г/мин соответственно. Объясняется это тем, что в данном диапазоне проводили регулярное очищение поверхности образца от слоя оксидов, улучшая доступ кислорода к материалу.

Процесс термического превращения сплава ВН10 характеризуется двумя основными термохимическими процессами: окислением металлических составляющих, что приводит к увеличению массы материала, участвующего в процессе, и окислением углерода, как продукта диссоциации карбида вольфрама, с удалением газообразных продуктов и уменьшением общей массы реагентов. Как показано на рис. 3, результатом этих двух процессов является рост массы образца в промежутках между циклами нагрева. Скорость увеличения массы образца в этом случае составляет в среднем 0,048 г/мин.

Приведенные значения скоростей характеризуют поведение образца конкретных размеров и формы и позволяют лишь качественно оценивать возможности переработки отходов сплава ВН10 в целом. Более общим показателем может быть величина удельных затрат энергии, но и в этом случае форма образца с центральным отверстием не позволяет получить обоснованные данные ввиду относительно больших потерь лучистого потока.

Выбранный режим термической переработки сплава мог способствовать потерям в газовой фазе за счёт удаления оксидов не только углерода, но и металлов, хоть и в незначительных количествах. Поэтому представляет интерес определить своеобразный КПД процесса, для чего необходимо оценить теоретически возможную величину конечного продукта переработки. Для удобства представим процесс термического превращения сплава ВН10 в виде двух реакций:



Теоретически возможная сумма оксидов вольфрама и никеля, как конечный продукт, может быть определена путём использования традиционных пропорций, связывающих молекулярные массы веществ и их исходные массы в образце материала отходов. Так, ожидаемый выход  $\text{WO}_3$  и  $\text{NiO}$  находим из соотношений:

$$G_{\text{WO}_3} = G_{\text{WC}} \cdot M_{\text{WO}_3} / M_{\text{WC}}; \quad (3)$$

$$G_{\text{NiO}} = G_{\text{Ni}} \cdot M_{\text{NiO}} / M_{\text{Ni}}, \quad (4)$$

где буквой  $M$  обозначены молекулярные массы соответствующих веществ, буквой  $G$  — массы соответственно исходных ( $\text{WC}$  и  $\text{Ni}$ ) и конечных ( $\text{WO}_3$  и  $\text{NiO}$ ) веществ. Массы исходных веществ определяют, исходя из химического состава материала отходов. Применительно к сплавам типа ВН ( $\text{WC—Ni}$ ) можно записать:

$$G_{\text{WC}} = A_{\text{WC}} G_0; \quad (5)$$

$$G_{\text{Ni}} = A_{\text{Ni}} G_0, \quad (6)$$

где  $G_0$  — исходная масса материала, претерпевшая полное термическое превращение;  $A$  — долевое участие соответствующего вещества в исходном материале. Суммируя формулы (3) и (4) и подставляя в них численные значения молекулярных масс и выражения (5) и (6), получаем

общую формулу массы теоретически возможного конечного продукта переработки  $G_{\text{теор}}$  для сплавов типа ВН

$$G_{\text{теор}} = (1,2A_{\text{Ni}} + 1,184A_{\text{WC}})G_0. \quad (7)$$

В данной работе конкретно для сплава ВН10, то есть при коэффициентах  $A_{\text{WC}} = 0,9$  и  $A_{\text{Ni}} = 0,1$ , выражение (7) имеет вид

$$G_{\text{теор}} = 1,1856G_0. \quad (8)$$

Подставляя величину исходной массы переработанного материала  $G_0 = 67,809$  г, получили  $G_{\text{теор}} = 80,47$  г. Учитывая, что суммарный "сбор" продуктов переработки  $G_{\text{эксп}}$  составил 78,978 г, находим, что коэффициент полезного выхода, определяемый как  $K_{\text{пв}} = G_{\text{эксп}}/G_{\text{теор}}$ , равен 0,982 или 98,2%.

Таким образом, неконтролируемое испарение и технические потери конечного продукта составили 1,8%. Одной из причин потерь может быть унос паров и дисперсных частиц воздушным потоком вентиляционной системы, работа которой обязательна в процессе эксплуатации установок типа УРАН-1. При использовании для переработки отходов солнечных печей, на что нацелена данная работа, этот источник потерь будет отсутствовать.

### Выводы

Подтверждена возможность использования экологически безвредной концентрированной солнечной энергии (солнечных печей) для осуществления процессов термической переработки промышленных отходов из твердых сплавов типа ВН (WC—Ni). Получены характеристики процесса переработки на примере конкретного изделия из сплава ВН10, которые могут быть использованы как ориентир при проектировании специализированной солнечной печи коммерческого уровня. Возобновляемый вид источника энергии и высокий коэффициент выхода конечного продукта позволяют ожидать приемлемую экономичность "солнечной" технологии.

1. Андриевский Р. А. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе / Р. А. Андриевский, И. И. Спивак. — М. : Металлургия, 1989. — 368 с.
2. Пасичный В. В. Особенности переработки отходов мелких деталей из сплава ВК8 при концентрированном лучистом нагреве / В. В. Пасичный, С. А. Остапенко, А. А. Rogozinskiy // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2012. — Вып. 21. — С. 171—179.

### Термічна переробка в оптичній печі відходів твердого сплаву ВН10

В. В. Пасичний, С. А. Остапенко

*Проведено дослідження процесу термічної переробки виробу з твердого сплаву ВН10 з використанням оптичної печі УРАН-1, що моделює нагрів концентрованим сонячним випромінюванням. Отримано кінетичні характеристики процесу високотемпературного перетворення матеріалу в оксиди, оцінено коефіцієнт корисного виходу кінцевого продукту переробки сплаву.*

**Ключові слова:** переробка відходів, твердий сплав, сонячна енергія, оптична піч.

### Thermal treatment of hard alloy ВН10 waste in the optical furnace

V. V. Pasichny, S. A. Ostapenko

*The paper focuses on the process of thermal treatment of hard alloy ВН10 product using optical furnace URANIUM-1, which simulates heat concentrated solar radiation. The kinetic characteristics of the process of high-temperature conversion of the material into oxides, evaluated the efficiency of the output of the final product of the alloy processing.*

**Keywords:** recycling of waste, hard alloy, solar energy, optical furnace.