

Современные технологии повышения экологической безопасности переработки порошков сверхтвердых материалов

**Богатырева Г.П., Ильницкая Г.Д., Олейник Н.А.,
Невструев Г.Ф., Зайцева И.Н.**

Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев

Производство от синтеза порошков сверхтвердых материалов до изготовления из них инструмента образует единую систему и состоит из последовательных процессов: синтез, извлечение, классификация и сортировка, изготовление инструмента. Представлены результаты использования механо-физико-химических процессов в технологиях переработки продуктов синтеза сверхтвердых материалов. Это использовано в технологиях переработки, обеспечивающих улучшение технико-экологических показателей и повышение однородности порошков по прочности и линейным размерам.

Ключевые слова: синтез сверхтвердых материалов, синтетический алмаз, кубический нитрид бора.

Виробництво від синтезу порошків надтвердих матеріалів до виготовлення з них інструменту створює єдину систему та складається з послідовних процесів: синтез, видобування, класифікація та сортування, виготовлення інструменту. Наведено результати застосування механо-фізико-хімічних процесів у технологіях переробки продуктів синтезу надтвердих матеріалів. Це застосовано у технологіях переробки, що забезпечують покращання техніко-екологічних показників та підвищення однорідності порошків за міцністю та лінійними розмірами.

Ключові слова: синтез надтвердих матеріалів, синтетичний алмаз, кубічний нітрид бору.

Порошки сверхтвердых материалов (СТМ) такие, как синтетический алмаз, кубический нитрид бора, широко применяют в различных областях машиностроения, при камнеобработке, добыче полезных ископаемых. Для достижения высокого класса обрабатываемой поверхности и увеличения износостойкости инструмента необходимо применять порошки с заданными прочностными характеристиками и высокой однородностью по линейным размерам и прочностным характеристикам [1–4].

Производство от синтеза порошков сверхтвердых материалов до изготовления из них инструмента образует единую систему и состоит из ряда последовательных процессов: синтез с получением технологического композиционного материала — продукта синтеза (ПС); извлечение из него сырья для порошков СТМ; его классификация и сортировка с получением кондиционных порошков; изготовление инструмента. Критерием оптимизации процессов синтеза, извлечения, классификации и сортировки является получение порошков необходимой крупности и физико-механических свойств при минимальной экологической опасности процессов переработки. Получаемые в процессе синтеза

СТМ композиционные материалы технологического назначения (спеки цилиндрической формы) сложны по структуре и составу.

Традиционно в Украине синтез алмазов производят в ростовой системе Ni–Mn–C и в процессе переработки ПС получают порошки марок от AC2 до AC160. Продукт синтеза состоит из алмаза, металлической и графитовой составляющих (10–30, около 50, 20–40 % (мас.) соответственно) и примесей. Структуру спека можно представить в виде металлической матрицы, содержащей зерна алмаза и области графита. Зерна алмаза (кристаллы и их сростки) стохастически распределены в объеме спека и различаются по размеру и качеству [5].

Спеки ПС кубического нитрида бора (сBN) содержат кристаллы и их сростки, % (мас.): сBN — до 25; гексагональный нитрид бора (hBN) — до 50; металлосодержащие фазы ($Mg_3B_2N_4$, MgB_2 , h-Mg₃BN₃, l-Mg₃BN₃, MgO, оксиды и гидроксиды бора B_2O_3 , $B(OH)_3$, HBO_2) — до 25 [6].

Традиционно базовыми процессами переработки ПС являются дробление спеков ПС, химические и термохимические методы, направленные на последовательное удаление составляющих ПС и извлечение сырья СТМ.

В Институте сверхтвердых материалов разработан широкий спектр ресурсосберегающих технологий переработки ПС СТМ с повышенной экологической безопасностью. Они основываются на стадийном применении механической обработки с промежуточной химической обработкой, направленной на растворение металлосодержащих фаз, а также на гравитационном или флотационном отделении частиц СТМ.

Применение современных технологий повышенной экологической безопасности переработки ПС алмаза в сравнении с базовыми процессами обеспечивает повышение извлечения алмаза на 0,3–0,5 %, сокращает вывод из технологического цикла 33,3 % (мас.) материала в виде графитовых продуктов при содержании алмаза менее 1 % (мас.), что составляет 76 % исходного содержания графита, а также позволяет снизить в 10–12 раз (по массе) расход веществ 1–3 классов опасности, исключить залповые выбросы высокоокислительных оксидов азота и существенно уменьшить количество отходов, подлежащих захоронению, и время контакта человека с вредными веществами [6, 7].

Применение современной технологии переработки ПС сBN в сравнении с базовым процессом при сохранении стабильного уровня извлечения и времени обработки позволяет вывести их технологического процесса до 30 % (мас.) гексагонального нитрида бора, пригодного для повторного использования, и снизить расход химических реагентов 1 и 2 классов опасности (минеральных кислот сокращается в 1,5 раза, гидроксидов в 3,5 раза, хромового ангидрида в 5 раз) [6].

Расширение геологоразведочных работ в Украине потребовало создания нового бурового инструмента с использованием высокопрочных и однородных порошков синтетических алмазов [8, 9]. Потребность производства порошков СТМ, обладающих повышенной однородностью прочностных свойств, формы и размеров, особенно высокопрочных порошков (марки АС200 и выше), получаемых при использовании ростовой системы Fe–Si–C, явилось предпосылкой для выполнения настоящей работы.

Цель работы — исследование влияния процессов механической обработки ПС СТМ и порошков СТМ на экологические показатели технологий переработки, качество изготавливаемых порошков и их работоспособность в инструменте.

Исследования были проведены в два этапа.

На первом этапе исследовали влияние стадийного механического дробления ПС алмаза и промежуточного растворения металлической составляющей на результаты разделения алмаза и графита. Объектом исследования являлся ПС алмаза, синтезированный в ростовой системе

Fe–Si–C. Разделение проводили гравитационным и магнитным методами. ПС алмаза после дробления до крупности –2 мм, растворения металлической составляющей и механической дезинтеграции для разрушения связей между частицами алмаза и графита разделяли в магнитном поле с выделением алмазов в магнитный продукт, а графита — в немагнитный [10]. Для сравнения проводили разделение этого же материала гравитационным методом на концентрационном столе с получением концентрата (алмаз) и отходов (графит). Затем по известным методикам определяли гранулометрический состав материала, поступающего на разделение, выход продуктов разделения, массовую долю алмаза и графита в них, удельную магнитную восприимчивость (χ), уровень извлечения [10].

На втором этапе исследовали влияние механических процессов обработки на однородность порошков по прочности, форме и линейным размерам, а также работоспособность полученных порошков.

Была проведена сортировка порошков, соответствующих по ДСТУ 3292-95 марке АС6 зернистостью 125/100 и марке АС15 зернистостью 80/63, применяемых при изготовлении шлифовального инструмента. Сортировка представляла ситовую классификацию на ситах (R-20) с получением порошков узких зернистостей, последующую химическую овализацию зерен и разделение по форме на вибростоле.

Известная адгезионно-магнитная сортировка, основанная на разделении кристаллических частиц по дефектности поверхности, сопровождаемая изменением основных характеристик порошков СТМ таких, как уровень объемных дефектов и прочностных характеристик, была применена для сортировки высокопрочных порошков алмаза и сBN [11].

Объектом настоящего исследования являлись используемые при изготовлении бурового инструмента шлифпорошки марки АС200 зернистостью 400/315 с повышенной термостабильностью, а также применяемые для изготовления шлифовальных кругов шлифпорошки сBN зернистостей от 50/40 до 400/315, соответствующие ТУ У 26.8-05417377-170:2007.

По известным методикам в продуктах разделения определяли содержание основной фракции (ОФ) и коэффициент формы (K_f), коэффициент однородности по прочности $K_{одн.пр}$, коэффициент однородности по линейным размерам ($K_{одн.л-р}$), работоспособность порошков в инструменте [12].

Первый этап. Определен гранулометрический состав ПС алмаза после стадийного ме-

Таблица 1. Результаты разделения материала разными методами

Продукт	Выход, %	Извлечение, %	
		алмаз Э _А	графит Э _Г
Магнитный (концентрат)	11,3/9,8	95,0/81,5	0,4/0,4
Немагнитный (отходы)	88,7/90,2	5,0/18,5	99,6/99,6
Всего	100,0/100,0	100,0/100,0	100,0/100,0

Примечание. Методы разделения: в числителе – магнитный; в знаменателе – гравитационный. Эффективность разделения Э_А^{кт} · Э_Г^{отх} – 0,95/0,81 усл. ед.

ханического дробления и промежуточного растворения металлической составляющей. Первичное дробление спеков проведено в щековой дробилке до крупности материала –2 мм, механическая дезинтеграция материала после растворения металлической составляющей осуществлена в универсальной роторной дробилке при скорости вращения ротора 3500 об./мин. Продукты разрушения представлены классом крупности –1000+0 мкм. Основная масса материала (до 70 %) сосредоточена в классе крупности –315+50 мкм с содержанием (извлечение) в нем до 70 % алмаза. Графит и металлическая составляющая распределены по всем классам крупности. Степень раскрытия такого материала достигает 0,83 усл. ед.

В табл.1 представлены результаты магнитного и гравитационного разделения ПС алмаза, полученного в системе Fe–Si–C после стадийного механического дробления и промежуточного растворения металлической составляющей. Видно, что разделение дисперсного ПС после описанной обработки магнитным методом более эффективно (0,95 усл. ед.), чем гравитационным (0,81 усл. ед.). С помощью магнитного метода разделения удастся получить концентрат алмаза (магнитный продукт), содержащий 95,0 % алмаза, находящегося в материале, поступающем на разделение. Удельная магнитная восприимчивость материала составляет 210·10⁻⁸ м³/кг. Отходы разделения (немагнитный продукт) содержат 99,6 % графита, находящегося в материале, поступающем на разделение. Удельная магнитная восприимчивость этого продукта составляет 1,4·10⁻⁸ м³/кг.

Таблица 2. Характеристики алмазных шлифпорошков после разделения по форме на вибростоле

Продукт разделения	P, Н	ОФ, %	К _{одн.пр} , %	χ · 10 ⁻⁸ , м ³ /кг	К _ф , усл. ед.	К _{одн.л-р} , %
1	10,5/11,8	93/93	33,1/34,5	8,6/4,6	1,27/1,39	39,6/45,6
2	8,4/11,0	92/94	28,6/31,2	10,8/7,8	1,44/1,46	35,7/34,6
3	4,5/9,6	89/92	21,4/17,8	11,9/5,9	1,75/1,71	28,6/22,1
Исходный	7,2/10,9	90/92	24,4/18,6	11,0/5,6	1,32/1,39	35,5/37,5

Примечание. В числителе – марка АС6 зернистости 125/100; в знаменателе – марка АС20 зернистости 80/63.

Таким образом, магнитное разделение дисперсного ПС алмаза после стадийного механического дробления и растворения металлической составляющей является перспективным способом для переработки ПС. Его применение позволит вывести из технологического цикла до 30 % (мас.) материала в виде графитового продукта, что позволит снизить в 10–12 раз расход веществ 1–3 классов опасности в сравнении с базовым процессом.

Второй этап. Обычно шлифпорошки СТМ получают из сырья рассевом его на наборе сит. Их зернистость обозначается дробью. Числитель дроби соответствует размеру стороны ячейки сита, через которые зерна проходят, а знаменатель – размеру стороны ячейки сита, на котором зерна задерживаются.

Для получения порошков алмаза узких зернистостей в Украине принята размерность ячеек сит с нормальным десятым рядом чисел R-10, имеющих интервал $(10)^{1/10} = 1,259$. Способ получения порошков узкой зернистости позволяет разделить зернистый материал на большее количество зернистостей порошков, повышая однородность порошков по размеру зерен и увеличивая содержание в порошках зерен основной фракции. Для получения таких порошков методом ситовой классификации предусматривается использовать набор сит с размерами отверстий ячеек, представляющими ряд геометрической прогрессии из двадцатого или сорокового ряда чисел со знаменателем изменения размера ячейки сита $(10)^{1/20} = 1,122$ (R-20) или $(10)^{1/40} = 1,059$ (R-40) [1].

Повысить однородность порошков узкой зернистости a_2/a_1 , которые содержат зерна с разными коэффициентом формы и линейными размерами, можно, дополнительно разделив зерна по форме [4]. В настоящей работе в дополнение к ситовой классификации применено разделение зерен алмаза на вибростоле по форме на продукты с коэффициентом формы от 1,05 до 1,80.

Результаты исследований представлены в табл.2. Видно, что сортировка порошков методом ситовой классификации на узкие зернистости и классификации по форме позволяет разделить совокупность зерен порошка, соответ-

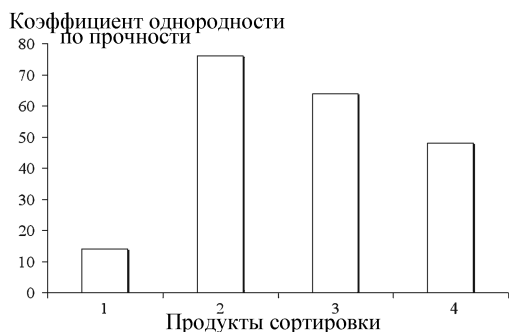


Рис. 1. Однородность высокопрочных порошков алмаза марки АС200 зернистости 400/315.

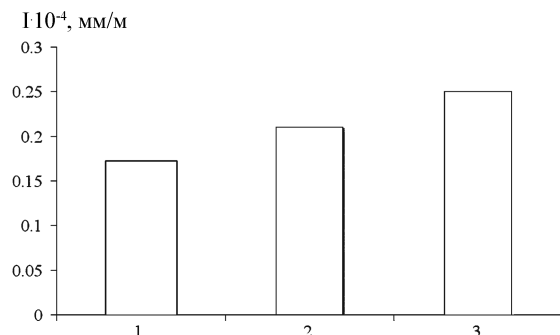


Рис. 2. Интенсивность изнашивания вставок бурового инструмента образцов 1-3.

вующего ДСТУ 3292-95, на фракции, существенно различающиеся по прочности, содержанию основной фракции, однородности по прочности и линейным размерам, существенно отличающиеся по этим показателям от исходных порошков.

Испытания шлифовальных кругов на металлополимерной связке, изготовленных с использованием полученных шлифпорошков, показало, что износостойкость кругов возрастает (удельный расход порошков снижается в 1,4 раза), а шероховатость обрабатываемой поверхности материала снижается в 1,3 раза.

На рис.1 показана однородность по прочности высокопрочных порошков алмаза разных продуктов, полученных в результате адгезионно-магнитной сортировки. Полученные порошки алмаза различаются между собой по прочности. Во всех продуктах коэффициент однородности возрастает по сравнению с исходными порошками в 2,2-5,4 раза.

Высокопрочные алмазные порошки различной однородности по прочности были использованы при изготовлении породоразрушающих элементов бурового инструмента. Испытания износостойкости были проведены в лабораторных условиях при разрушении гранита (месторождение г. Коростышев) при частоте вращения 600 мин^{-1} и удельной нагрузке 8 МПа. Результаты испытаний (рис.2), свидетельствуют о

том, что интенсивность изнашивания породоразрушающих элементов бурового инструмента уменьшается при использовании порошка алмаза, более однородного по прочности от $0,25 \cdot 10^{-4} \text{ мм/м}$ для образца 3 ($K_{\text{одн}} = 48 \%$) до $0,17 \cdot 10^{-4} \text{ мм/м}$ для образца 1 ($K_{\text{одн}} = 76 \%$).

Результаты адгезионно-магнитной сортировки шлифпорошков кубического нитрида бора (ТУ У 26.8-05417377-170:2007) зернистостей 100/80, 125/100, 160/125 и 200/160 представлены на рис.3. Такая сортировка позволила выделить порошки, различающиеся по прочности. Кривая 1 построена по значениям максимальной прочности полученных фракций разделения, кривая 2 — по значениям минимальной прочности. Однородность полученных порошков также различается. Например, порошки торговой марки КТ зернистости 100/80 были разделены на фракции с коэффициентом однородности по прочности 54,7; 42,1; 24,1 % и коэффициентом однородности по линейным размерам 61,1; 55,4; 31,2 %.

Порошки кубического нитрида бора с разной прочностью и однородностью по прочности были использованы при изготовлении шлифо-

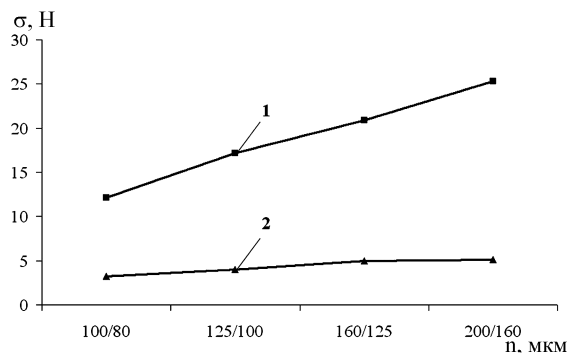


Рис.3. Прочность порошков σ различных зернистостей n кубического нитрида бора марки КТ после АМС: 1 — порошок с P_{max} ; 2 — порошок с P_{min} .

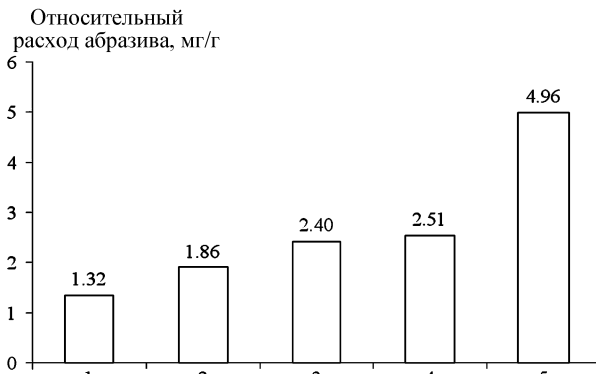


Рис.4. Работоспособность порошков кубического нитрида бора торговой марки КТ: 1 — К9; 2 — К8; 3 — К3; 4 — К7 (исходный).

вальных кругов. На рис.4 представлены результаты испытаний кругов, изготовленных с использованием шлифпорошков кубонита зернистости 100/80 торговой марки КТ разных марок по прочности. Видно, что работоспособность круга 1, оснащенного шлифпорошками кубического нитрида бора повышенной прочности марки К9 в 1,8 раза выше работоспособности круга 3, оснащенного шлифпорошками КНБ низкой прочности марки К3. При этом работоспособность кругов 1 и 2, изготовленных из шлифпорошков марки К9 и К8 с высокой однородностью по прочности соответственно 42,1 и 54,7 % и с высокой однородностью по линейным размерам 61,1 и 55,4 % увеличилась по сравнению с работоспособностью круга 4, оснащенного шлифпорошками КНБ марки К7 с более низкой однородностью по прочности 24,7 % и по линейным размерам 31,2 % соответственно в 1,9 и 1,4 раза.

Выводы

Проведенные исследования влияния механических процессов обработки продуктов синтеза и порошков сверхтвердых материалов позволили на базе полученных результатов разработать современные ресурсосберегающие технологии переработки ПС СТМ. Эти технологии имеют экологические преимущества перед базовыми процессами: позволяют повысить извлечение СТМ, снизить расход веществ 1–3 классов опасности и продуктов нейтрализации, подлежащих захоронению; вернуть для повторного использования графит.

Единая система от синтеза до получения порошков и изготовления инструмента, существующая в Институте сверхтвердых материалов, гарантирует изготовление порошков СТМ с высокой однородностью по прочности и размерным характеристикам, обеспечивающие повышение работоспособности шлифовального и бурового инструмента.

Список литературы

1. Пат. 69949 А Укр., МПК⁷ В 03 С 7/00. Спосіб одержання абразивних шліфпорошків вузької зернистості / Г.Ф.Невструєв, Г.Д.Ільницька. — Оpubл. 15.09.04.
2. Новиков Н.В., Невструев Г.Ф., Ильницкая Г.Д. и др. Оценка качества порошков сверхтвердых. Часть 2. Практическое применение метода оценки характеристик качества // Сверхтвердые материалы. — 2006. — № 6. — С. 58–67.

3. Шепеляв А.А., Дуброва А.Е. Оцінка експлуатаційних показників якості шліфувальних кругів із надтвердих матеріалів // Сучасні процеси механічної обробки інструментами із НТМ та якість поверхні деталей машин. — К., 2006. — С. 89–96.
4. Пат. 69948 А Укр., МПК⁷ В 24 D 3/003 С. Шліфувальний порошок і спосіб його одержання / М.В.Новіков, Г.П.Богатирьова, Г.Ф.Невструєв, Г.Д.Ільницька. — Оpubл.15.09.04.
5. Богатырева Г.П., Майстренко А.Л., Олейник Н.А. Развитие технологии переработки продукта синтеза алмаза // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов. — Киев : Ин-т сверхтвердых материалов, 2005. — С. 79–85.
6. Туркевич В.З., Богатырева Г.П., Олейник Н.А. и др. Исследование фазового состава продукта синтеза кубического нитрида бора // Тр. VIII Междунар. конф. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения», п. Морское, Крым, 2005 г. — Вып. 8. — С. 132–135.
7. Богатырева Г.П., Олейник Н.А., Базалий Г.А. и др. Извлечение алмазов из продуктов синтеза // Сверхтвердые материалы. Получение и применение / Под общ. ред. Н.В.Новикова. — Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов. — Киев, 2003. — С. 298–309.
8. Исонкин А.М., Богданов Р.К., Загора А.П. Эффективность разрушения горной породы буровыми коронками, оснащенными синтетическими алмазами разной прочности // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : Сб. науч. тр. — Киев : Ин-т сверхтвердых материалов, 2006. — Вып. 9. — С. 21–24.
9. Пат. на корисну модель 31911 UA Укр., МПК⁸ E 21 В 10/46. Бурова коронка / Р.К.Богданов, А.П.Загора, О.М.Исонкин та ін. — Оpubл. 25.04.08.
10. Пат. 26260 Укр., МПК⁸ В 03 С 7/00, В 03 С 1/00. Спосіб видобування синтетичних алмазів з продукту синтезу алмазів / О.І.Боримський, Г.Д.Ільницька, П.А. Нагорний, Г.Ф. Невструєв. — Оpubл. 10.09.07.
11. Пат. 25515 Укр., МПК⁸ В 03 С 7/00, В 03 С 1/00. Спосіб розподілу зернистого матеріалу за дефектністю поверхні зерен / М.В. Новіков, Г.П. Богатирьова, Г.Д. Ільницька, Г.Ф. Невструєв. — Оpubл. 10.08.2007, Бюл. № 12.
12. Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Ильницкая Г.Д. и др. Влияние физико-химических свойств высокопрочных порошков синтетического алмаза на эксплуатационные характеристики бурового инструмента // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : Сб. науч. тр. — Киев, 2008. — Вып. 11. — С. 243–250.

Поступила в редакцию 28.09.09

The Modern Ecological Safety Technologies for Superhard Materials Powders Processing

*Bogatyreva G.P., Ilnitskaja G.D.,
Olejnik N.A., Nevstruev G.F., Zajtseva I.N.*

The Institute of Superhard Materials of NASU, Kiev

The united system from superhard materials powders synthesis up to instrument manufacture consists of consecutive processes: synthesis, extraction, classification and sorting, tools manufacture. The results of mechanical and physicochemical processes for technologies of superhard materials synthesis products treatment are introduced. The processes are applied for treatment technologies that provide technical and economic indices increase, powders uniformity by strength and linear sizes.

Key words: superhard materials synthesis, synthetic diamond, cubic boron nitride.

Received 28 September, 2009

УДК 669.778.054.8-982

Вакуумтермическое удаление мышьяка из промпродуктов и отходов металлургических производств с использованием сульфидизаторов

*Ниценко А.В., Храпунов В.Е., Абрамов А.С.,
Требухов С.А., Молдабаев М.*

АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

Приведены результаты экспериментального изучения процесса возгонки мышьяка из арсенидов кобальта в присутствии пирита или серы в вакууме. Показано, что при увеличении расхода пирита (серы), продолжительности и температуры процесса, а также при понижении давления в системе наблюдается увеличение степени возгонки мышьяка. Установлено, что использование пирита в качестве сульфидизатора более эффективно, чем применение серы.

Ключевые слова: возгонка мышьяка, арсениды кобальта, сульфидизатор.

Наведено результати експериментального вивчення процесу возгонки арсену з арсенідів кобальту в присутності піриту чи сірки у вакуумі. Показано, що при збільшенні витрат піриту (сірки), тривалості та температури процесу, а також при зниженні тиску у системі спостерігається підвищення ступеню возгонки арсену. Встановлено, що використання піриту як сульфідизатора більш ефективно, ніж застосування сірки.

Ключові слова: возгонка арсену, арсенідів кобальту, сульфідизатор.

В 1960-х гг. в металлургическую переработку начали вовлекаться бедные по основным металлам и некондиционные руды и концентраты с высокой долей в них вредных примесей, в том числе мышьяка. В последующие годы актуальными становятся вывод мышьяка из технологического цикла металлургических предприятий и его захоронение, безопасное для окру-

жающей среды. Ужесточение требований к охране окружающей среды позволило перевести работу многих заводов цветной металлургии на современные высокоэффективные и экологически безопасные технологии. Перспективными направлениями являются методы переработки мышьяксодержащих концентратов, вторичного сырья и промпродуктов, отвечающие требова-