

СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ В ДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДАХ

С. А. КУЛИКОВ

ОАО «Минский тракторный завод»

Ф. И. РУДНИЦКИЙ, канд. техн. наук

Белорусский национальный технический университет

В работе исследованы различные дисперсные отходы литейных цехов. Показано, что на степень окисления металлических частиц в составе дисперсных металлосодержащих отходов прямо влияет температура среды. На форму частиц (как металлических, так и неметаллических) влияет технологический процесс. Структура поверхности металлических частиц в составе дисперсных металлосодержащих отходов метастабильна. Неметаллические частицы, как правило, имеют простую, без особенностей, структуру поверхности.

Ключевые слова: дисперсные отходы, переработка отходов, структура поверхности, сканирующий электронный микроскоп.

SURFACE STATE OF PARTICLES IN DISPERSED METAL-CONTAINING WASTE

S. A. KULIKOV

JSC "Minsk Tractor Plant"

F. I. RUDNITSKY, Ph. D. in Technical Science

Belarusian National Technical University

The paper investigates various dispersed waste foundries. It is shown that the degree of oxidation of metal particles in the composition of dispersed metal-containing wastes is directly affected by the temperature of the environment. The shape of particles, both metallic and non-metallic, is influenced by the technological process. The structure of the surface of metal particles in the composition of dispersed metal-containing wastes is metastable. Non-metallic particles, as a rule, have a simple surface structure without features.

Keywords: dispersed waste, waste processing, surface structure, scanning electron microscope.

Энергия системы определяет ее поведение при определенных условиях [1]. Второй закон термодинамики подразумевает движение системы в сторону уменьшения энергии, которая состоит из двух слагаемых:

$$G = G_v + G_s, \quad (1)$$

где G – энергия системы, G_v – объемная энергия, G_s – поверхностная энергия.

Уравнение (1) показывает, что существует несколько граничных условий, например:

1. $G_v \gg G_s$, тогда $G \approx G_v$ – для крупных объектов, таких как кусковые материалы, поверхностной энергией пренебрегают;

2. $G_s \gg G_v$, тогда $G \approx G_s$ – для частиц дисперсной системы вклад поверхностной энергии так велик, что пренебрегают уже объемной энергией.

Эти условия показывают, каким образом можно управлять системой наиболее рационально, в том числе при организации рециклинга дисперсных металлосодержащих отходов.

Дисперсные частицы используются в различных областях науки и техники. Применение графита в ядерной энергетике позволило достичь значительных успехов в изучении строения углеродных частиц: фуллеренов, нанотрубок [2]. Использование малых металлических частиц в катализе или магнитной технике обуславливает широкое изучение их поверхности и структуры [3]. В то же время, дисперсные частицы, входящие в состав дисперсных металлосодержащих отходов, изучены не так хорошо. По-видимому, это вызвано тем, что такие материалы еще в ограниченном количестве подвергаются рециклингу.

В настоящей работе проводится попытка более детального изучения поверхности различных дисперсных частиц, входящих в состав дисперсных металлосодержащих отходов чугунолитейных цехов. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA Tescan (Чехия) с рентгеноспектральным анализатором фирмы “Oxford Instruments Analytical” (Великобритания).

Образцы были отобраны в местах их накопления, герметично упакованы и пронумерованы следующим образом:

образец 1 – пыль вытяжной вентиляции комплекса индукционных печей;

образец 2 – пыль дробебетного барабана очистки возврата;

образец 3 – пыль циклонов после магнитной сепарации;

образец 4 – пыль галтовочного барабана.

На рисунке 1 представлены результаты исследований на СЭМ образца 1, который представляет интерес по способу его образования. На ОАО «Минский тракторный завод» постоянно проводится модернизация имеющегося оборудования. С учетом накопленного опыта по рециклингу дисперсных металлосодержащих отходов на предприятии установлена система очистки отходящих газов от индукционных печей, предусматривающая нейтрализацию газов специальными агентами, в конкретном случае вдуваемым ультрадисперсным порошком кальцинированной соды.

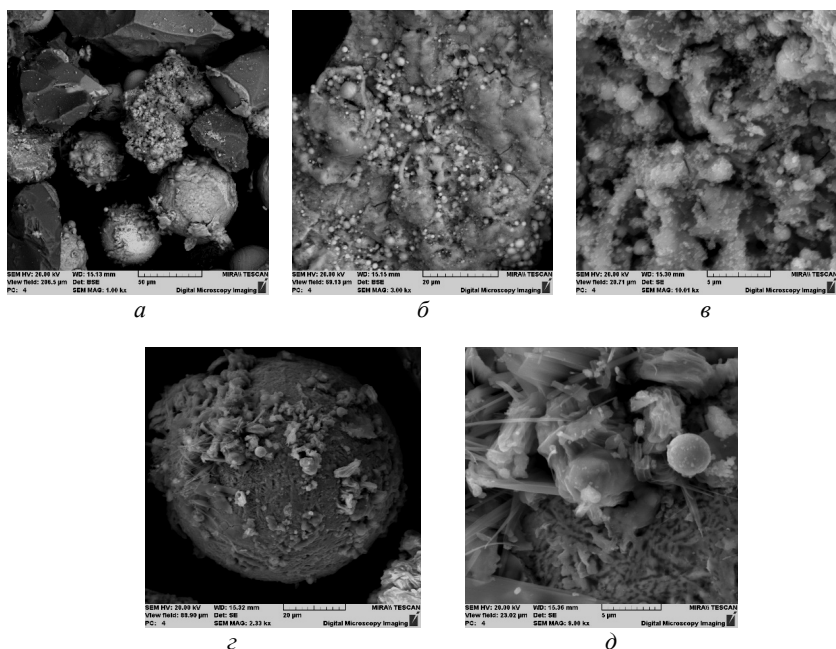


Рисунок 1 – Образец 1:

а – общий вид, $\times 1000$; б – металлическая частица неправильной формы, $\times 3000$;
в – эта же частица, $\times 10000$; г – металлическая частица сферической формы, $\times 2300$;
д – эта же частица, $\times 9000$

Анализ изображений показывает, что металлические частицы в составе дисперсных металлосодержащих отходов могут быть как неправильной формы (рисунок 1, б), так и вплоть до сферической (рисунок 1, з). Состояние поверхности этих частиц (рисунок 1, в, д) имеет гетерогенную структуру, что говорит о том, что частицы образовывались при интенсивном взаимодействии с дисперсионной средой. Химический состав частиц также это подтверждает: микро-рентгеноструктурный анализ (МРСА) зафиксировал содержание кислорода от 25 до 45 %. Таким образом, металлические частицы в составе металлосодержащих отходов интенсивно окисляются кислородом атмосферы при высоких температурах. Кроме того, наличие дендритной структуры поверхности сферических частиц, которой не наблюдается у частиц неправильной формы, может говорить о том, что при образовании дисперсных отходов частицы формируются и растут различными способами: осаждением, кристаллизацией, столкновением в потоке и т. д. В любом случае, поверхность таких частиц метастабильна и при повышении температуры следует ожидать эффектов релаксации.

Образец 2 представляет собой пыль вентиляции дробебетного барабана очистки возврата, что определяет форму металлических частиц в ее составе (рисунок 2).

Очевидно, что пыль дробебетных барабанов отличается более крупными частицами, которые могут достигать до 0,5 мм (рисунок 2, а). Поверхность частиц указывает на то, что они образуются при динамических нагрузках и высоких температурах. Об этом говорит большое количество надрывов и несплошностей поверхности (рисунок 2, б, в). Этот тип отходов не содержит значительного количества частиц сферической формы, что обусловлено отсутствием высокой температуры при дробеструйной обработке. Влияние высоких температур, по-видимому, имеет место только при соударении частиц и носит кратковременный характер. Сферические металлические частицы в составе такого типа отходов представляют собой окисленные фрагменты дроби (рисунок 2, з, д). Химический состав металлических частиц показывает содержание кислорода до 25 %, что значительно ниже, чем в образце 1. Таким образом, температура среды, при которой образуются дисперсные металлосодержащие отходы, прямо влияет на степень окисления металлических частиц.

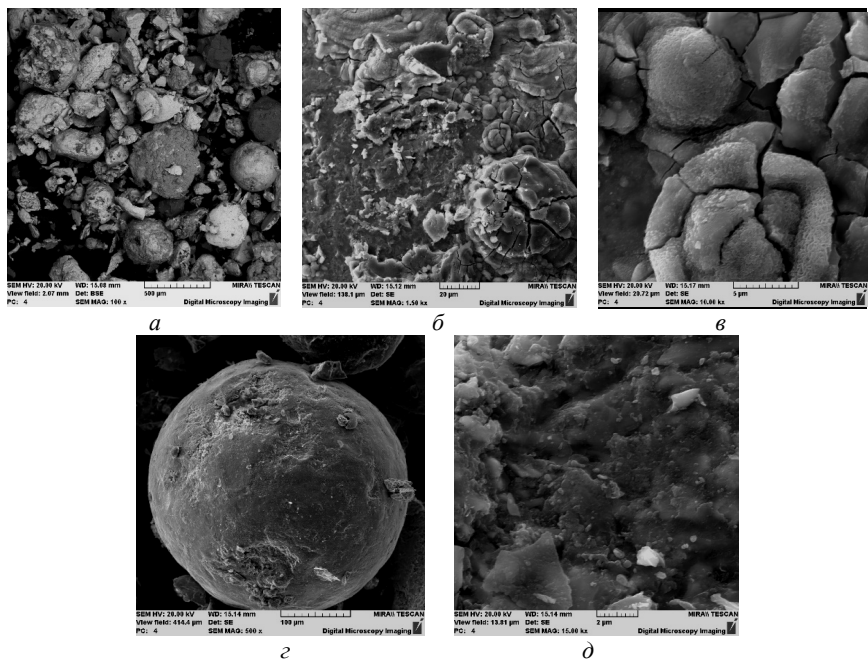


Рисунок 2 – Образец 2:

a – общий вид, $\times 100$; *б* – металлическая частица неправильной формы, $\times 1500$;
в – эта же частица, $\times 10000$; *г* – металлическая частица сферической формы, $\times 500$;
д – эта же частица, $\times 15000$

Пыль циклонов (образец 3) интересна тем, что образуется после магнитной сепарации пыли вытяжной вентиляции различных установок и представляет собой немагнитный дисперсный отход.

Результаты исследований такого типа отходов (рисунок 3, *a*), показывают, что в их составе металлические частицы все же присутствуют, но в незначительном количестве. Химический состав по железу составляет не более 5 %, в то время как количество алюминия достаточно велико (10–15 %), что обусловлено присутствием металлоабразивного шлама от подвесных наждаков термообрубного участка. Большое количество кремния (20–50 %) в составе частиц вызвано тем, что магнитной сепарации в данном случае подвергалась также пыль выбивных решеток. Поверхность различных частиц может представлять собой как слоистые образования, так и фрагменты игольчатой формы. Это связано, по-видимому, с высо-

кими динамическими нагрузками и многоступенчатым технологическим процессом, при котором образовался этот тип отходов. В то же время видно, что неметаллические частицы не обладают значительной кривизной поверхности, как металлические частицы.

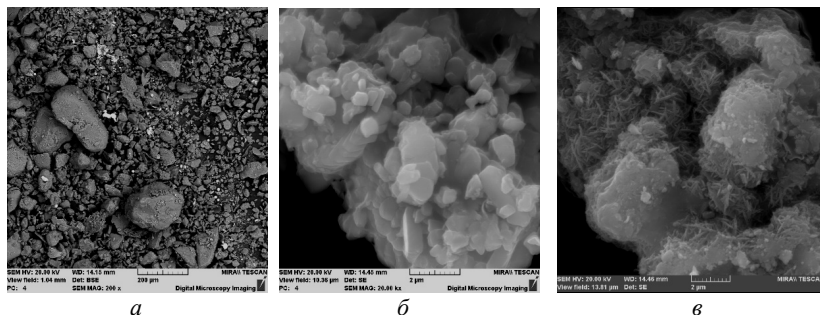


Рисунок 3 – Образец 3:

a – общий вид, $\times 200$; *б* – поверхность неметаллической частицы, $\times 20000$;
в – поверхность другой неметаллической частицы, $\times 20000$

Образец 4 – пыль вытяжной вентиляции галтовочного барабана образуется не проходя магнитную сепарацию, что обуславливает большое количество металла в его составе (рисунок 4, *a*).

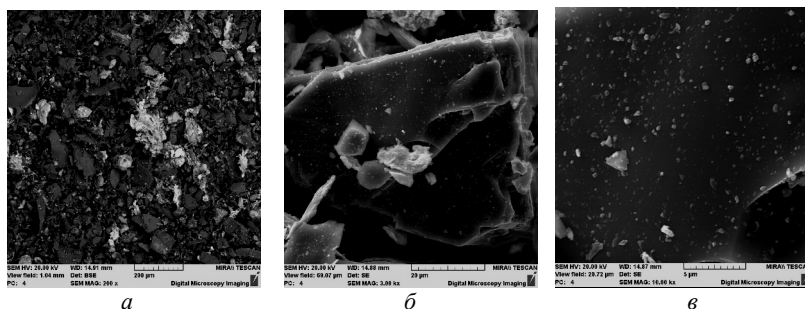


Рисунок 4 – Образец 4:

a – общий вид, $\times 200$; *б* – неметаллическая частица, $\times 3000$;
в – поверхность неметаллической частицы, $\times 10000$

Как и при дробеструйной обработке, при очистке литья в галтовочных барабанах окружающая среда не прогревается до высоких температур, поэтому металлические частицы имеют неправильную форму, содержание кислорода в них относительно невелико –

10–15 %. Химический состав показывает низкое содержание алюминия ввиду отсутствия примесей металлоабразивного шлама. Одноступенчатый процесс, при котором образовался отход, влияет и на форму неметаллических частиц и состояние их поверхности: она простая и не имеет сложных образований (рисунок 4, б, в). В то же время поверхность металлических частиц покрыта ультрадисперсными металлическими частицами. Таким образом, в многокомпонентных отходах металлическая и неметаллическая фракция вносят отдельный вклад в показатель поверхностной энергии дисперсной системы.

Таким образом, в работе приведены результаты исследований различных дисперсных отходов литейных цехов. Показано, что на степень окисления металлических частиц в составе дисперсных металлосодержащих отходов прямо влияет температура среды: пыль вытяжных установок плавильных агрегатов содержит большое количество металлических окисленных частиц малых размеров. То есть, поверхность металлических частиц в дисперсных металлосодержащих отходах также окислена, как и в металлических частицах, которые синтезируются в сложных технологических процессах [4]. При «холодных» процессах форма металлических частиц чаще всего неправильная, размер частиц больше. На форму частиц (как металлических, так и неметаллических) влияет технологический процесс: в многоступенчатых процессах форма и структура поверхности частиц может усложняться по сравнению с монопроцессом. Структура поверхности металлических частиц в составе дисперсных металлосодержащих отходов метастабильна, имеет множество несплошностей и, как следствие, значительную величину кривизны поверхности. Неметаллические частицы, как правило, имеют простую, без особенностей, структуру поверхности.

Таким образом, в сложной многокомпонентной дисперсной системе, каковыми являются дисперсные металлосодержащие отходы, металлические частицы увеличивают поверхностную энергию и, как следствие, реакционную способность. Поэтому металлическая фракция дисперсных отходов представляет собой перспективную основу для модификаторов. Неметаллическая фракция увеличивает объемную энергию и, как следствие, стабильность системы, в том числе при высоких температурах. В этом ключе, немагнитные дис-

персные отходы, немагнитная фракция отходов могут служить основой для противопопригарных покрытий.

Основываясь на результатах исследований, на ОАО «МТЗ» разработана технологическая инструкция внепечной обработки расплавов чугуна дисперсными добавками, в том числе на основе металлической фракции дисперсных отходов. Избыток поверхностной энергии металлических частиц позволяет снизить расход модифицирующих добавок, а также повысить их эффективность. Применение модификатора для серого чугуна на основе металлической фракции металлоабразивного шлама стали Р6М5 позволило повысить прочность отливок моторной группы более чем на 20 % [5]. Немагнитная фракция дисперсных металлосодержащих отходов, как правило, состоит из огнеупорных компонентов: частиц абразива, зерен кварца и др. Поэтому данная фракция может применяться в тех частях технологического процесса, где требуется высокая огнеупорность. Например, на ОАО «МТЗ» на основе немагнитной пыли циклонов была разработана рецептура противопопригарного покрытия для литейных форм и стержней, подана заявка на патент. При этом состояние поверхности неметаллических частиц обеспечивает хорошую кроющую способность и препятствует образованию пригара.

Дальнейшее изучение дисперсных отходов литейных цехов позволит обеспечить их полный рециклинг, то есть полное возвращение в технологический процесс.

Список литературы

1. Дерябин, В. А. Физическая химия дисперсных систем : учебное пособие / В. А. Дерябин, Е. П. Фарафонтова. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2015. – 88 с.

2. Графит в науке и ядерной технике / Е. И. Жмуриков [и др.]. – Новосибирск: СОРАН. – 2013. – 163 с.

3. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties / S. P. Gubin [et al.]. – Russian Chemical Reviews. – 2005. – Т. 74, № 6. – С. 489–520.

4. Лисичкин, Г. В. Химия поверхности неорганических частиц / Г. В. Лисичкин, А. Ю. Оленин, И. И. Кулакова. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2020. – 380 с.

5. Рудницкий, Ф. И. Повышение качества моторных отливок модифицированием чугуна ультрадисперсными добавками / Ф. И. Рудницкий, С. А. Куликов, В. А. Шумигаи // Литейное производство. – 2020. – № 2. – С. 2–5.

References

1. Deryabin, V. A. *Fizicheskaya khimiya dispersnykh sistem : uchebnoye posobiye* [Physical chemistry of disperse systems: textbook] / V. A. Deryabin, E. P. Farafontova. – Yekaterinburg: Ural University Press Publ., 2015. – 88 p.

2. Grafit v nauke i yadernoy tekhnike [Graphite in science and nuclear technology] / E. I. Zhmurikov [et al.]. – Novosibirsk: SORAN Publ. – 2013. – 163 p.

3. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties / S. P. Gubin [et al.]. – Russian Chemical Reviews. – 2005. – Vol. 74, No. 6. – P. 489–520.

4. Lisichkin, G. V. *Khimiya poverkhnosti neorganicheskikh chastits* [Chemistry of the surface of inorganic particles] / G. V. Lisichkin, A. Yu. Olenin, I. I. Kulakov. – Moscow: TECHNOSPHERE Publ., 2020. – 380 p.

5. Rudnitsky, F. I. *Povysheniye kachestva motornykh otlivok modifitsirovaniyem chuguna ul'tradispersnymi dobavkami* [Improving the quality of motor castings by modifying cast iron with ultrafine additives] / F. I. Rudnitsky, S. A. Kulikov, V. A. Shumigai // *Litejnoye proizvodstvo* = *Foundry*. – 2020. – No. 2. – P. 2–5.

Поступила 24.10.2022
Received 24.10.2022