

Шелег В.К., Ковчур А.С., Пятов В. В.

**ПЕРЕРАБОТКА
ГАЛЬВАНООТХОДОВ**

Витебск – 2004 г.

УДК 621.762:621.357.7
ББК 34.39

Авторы:

В.К. Шелег — доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РБ, лауреат Государственной премии БССР, генеральный директор Белорусского государственного научно-производственного концерна порошковой металлургии

А.С. Ковчур — кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология и оборудование машиностроительного производства» учреждения образования «Витебский государственный технологический университет»

В.В. Пятов — кандидат технических наук, доцент кафедры «Машины и технологии высокоэффективных процессов обработки» учреждения образования «Витебский государственный технологический университет»

Рецензенты:

П.Л. Фалюшин — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник института проблем использования природных ресурсов и экологии НАН Беларуси

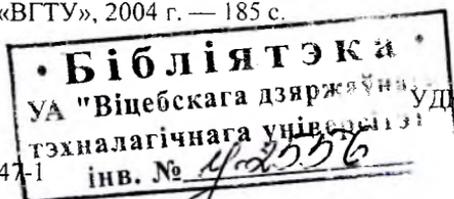
В.И. Ольшанский — кандидат технических наук, профессор, зав. кафедрой «Технология и оборудование машиностроительного производства» учреждения образования «Витебский государственный технологический университет»

Рекомендована:

Кафедрой «Технология и оборудование машиностроительного производства» учреждения образования «Витебский государственный технологический университет», протокол № 13 от 20.06.2003 г.

Ученым Советом учреждения образования «Витебский государственный технологический университет», протокол № 13 от 25.06.2003 г.

Шелег В.К., Ковчур А.С., Пятов В.В. Переработка гальваноотходов. — Витебск: УО «ВГТУ», 2004 г. — 185 с.



ISBN 985-66-55-47-1

УДК 621.762:621.357.7
ББК 34.39

© Шелег В.К., Ковчур А.С., Пятов В.В. УО «ВГТУ», 2004

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.....	8
1.1. ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В БЕЛАРУСИ	8
1.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЬВАНООТХОДОВ ВИТЕБСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ.....	11
1.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	14
1.4. ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЬВАНОШЛАМОВ	16
1.5. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ ЖИДКИХ ГАЛЬВАНООТХОДОВ.....	18
1.5.1. Электролитическое извлечение меди	18
1.5.2. Переработка растворов в автоклаве	22
1.5.3. Цементационное осаждение меди из электролитов.....	25
1.6. ПЕРЕРАБОТКА И УТИЛИЗАЦИЯ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ	33
ГЛАВА 2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ГАЛЬВАНООТХОДОВ	56
2.1. ПЕРЕРАБОТКА ИСТОЩЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	56
2.2. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	59
2.3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ.....	63
2.4. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ	71
2.5. ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНО-НИКЕЛЕВО-ЦИНКОВОГО ПОРОШКА	75
ГЛАВА 3. СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПОРОШКОВ	77
3.1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ	77
3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	80
3.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	81
3.3.1. Триботехнические характеристики	81
3.3.2. Коэффициент бокового давления.....	91
3.3.3. Уплотняемость и формуемость.....	99
3.3.4. Реологические свойства	105

ГЛАВА 4. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМОВАНИЯ ОСАЖДЕННЫХ ПОРОШКОВ.....	114
4.1. ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ С ПРОДОЛЬНЫМИ РЕБРАМИ...	115
4.2. ФОРМОВАНИЕ ТРУБ С ВИНТОВЫМ ОРЕБРЕНИЕМ.....	118
4.3. ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ ПЕРЕМЕННОГО ПРОФИЛЯ.....	121
4.4. НАНЕСЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ.....	123
4.5. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОРОШКА И ПОДГОТОВКА МАТЕРИАЛА К ФОРМОВАНИЮ.....	129
4.6. ФОРМОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ....	136
4.7. УДАЛЕНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА И СПЕКАНИЕ ИЗДЕЛИЙ.....	142
ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ОСАЖДЕННЫХ ПОРОШКОВ.....	150
5.1. КОНТАКТОДЕРЖАТЕЛИ ДЛЯ КОЛЛЕКТОРНЫХ МАШИН ТРОЛЛЕЙБУСОВ.....	151
5.2. ОБЛИЦОВОЧНЫЕ ПЛАСТИНЫ ЭЛЕКТРОКОНТАКТОВ.....	154
5.3. ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ КОНТАКТНОЙ СВАРКИ.....	162
5.4. СВОЙСТВА МЕДНЫХ ИЗДЕЛИЙ.....	165
5.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ.....	169
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	171
ЛИТЕРАТУРА.....	172

ВВЕДЕНИЕ

Основная тенденция современного этапа развития научно-технического прогресса заключается в переходе от экстенсивного пути хозяйствования к интенсивному. Интенсификация хозяйственной деятельности осуществляется путем разработки и освоения новых высокопроизводительных, экономичных и экологически безопасных технологий. Особенно остро необходимость экономии ощущается в странах, бедных на материальные ресурсы, к которым относится и республика Беларусь. У нас отсутствуют месторождения цветных металлов, в частности, меди, никеля, хрома. Металлы приходится покупать за рубежом по высоким ценам, что увеличивает себестоимость многих отечественных товаров, делая их неконкурентоспособными на мировом рынке. Вместе с тем значительные материальные ресурсы содержатся в промышленных и бытовых отходах, по переработке которых мы заметно отстаем от развитых стран. Только в 1996 году промышленный комплекс Беларуси произвел более восемнадцати миллионов тонн твердых отходов, из которых 85% остались неиспользованными [1]. Если к этой цифре добавить два миллиона тонн бытовых отходов, то можно убедиться, что материальные ресурсы Республики далеко не исчерпаны. Нужны лишь эффективные технологии переработки этих отходов.

Извлечение цветных металлов из отходов позволяет не только экономить первичное сырье, но и обеспечивает их обезвреживание. Поэтому разработка и внедрение технологий по переработке отходов — одно из важных направлений хозяйственной деятельности. Это подчеркивается и в «Программе экологически и экономически обоснованного использования отходов» (одобрена постановлением Совета Министров республики Беларусь № 39 от 02.09.94).

У нас развита тяжелая промышленность, неотъемлемой частью которой является гальваническое производство: более 200 предприятий имеют гальванические цеха или участки. Отходы этого производства содержат

химические соединения цветных металлов, утилизация которых требует дополнительных затрат на строительство и эксплуатацию очистных сооружений; без них соединения металлов попадают в окружающую среду, ухудшая экологическую обстановку. Например, производственное объединение "Химпласт", завод тракторных запчастей и учебно-производственное предприятие товарищества инвалидов по зрению (г.Витебск) сбрасывают их безо всякой очистки в горканализацию, предварительно осуществив промывку — разбавление до ПДК водой. На заводах "Эвистор", Вистан, Коминтерна, ПО "Электроизмеритель" есть локальные очистные сооружения. Сбросы после такой очистки иногда превышают допустимую концентрацию по тяжелым металлам, что неоднократно отмечалось Государственным комитетом по экологии и местной прессой. Удовлетворительно работает установка по реагентной очистке гальваносточков на приборостроительном заводе. Еще лучше обстоит дело с локальной очисткой производственных отходов на ПО "Витязь", где стоки от гальваники и травления печатных плат очищаются на установке сорбции-десорбции от хрома, никеля, цинка и олова, после чего сбрасываются в городской коллектор. Менее токсичные, но отнюдь не безобидные медные соединения (соли меди поражают кровеносные органы: костный мозг, селезенку, лимфатические узлы) осаждению не подвергаются.

Вместе с тем на предприятиях, имеющих очистные сооружения, остро стоит вопрос утилизации и захоронения гальванических шламов. Обезвоженные осадки подолгу хранятся на их территориях, создавая неудобства. К началу 2003 г. на предприятиях города накопилось свыше трех тысяч тонн отходов гальванического производства, которые не были утилизированы. Вопрос о переработке гальваношламов неоднократно рассматривался городскими властями. Так, 18.06.97 г. заместитель председателя Витебского горисполкома В.М. Кичигин подписал рекомендации семинара-совещания по проблемам комплексной утилизации промышленных отходов, в которых отмечено: «Координацию работ по переработке гальва-

ношламов возложить на АО «Приборостроительный завод» и *«Витебскому государственному технологическому университету оказать помощь предприятиям города во внедрении разработанных университетом методов утилизации и переработки отходов»*. На наш взгляд, аналогичная картина наблюдается и в других промышленно развитых регионах.

В настоящее время переработка гальванических отходов в республике Беларусь в промышленных масштабах не производится. Известны примеры утилизации гальваношламов на предприятиях, выпускающих строительные материалы (в основном бетонные изделия). Такой подход позволяет избавиться от некоторых экологических проблем, но не решает задачи извлечения и повторного использования металлов. Данные о разработках простых и эффективных технологий по переработке гальванических отходов в странах дальнего зарубежья, насколько нам известно, также отсутствуют. Развитые страны очищают сточные воды от тяжелых металлов ионообменными и электролитическими установками, широкое внедрение и эксплуатация которых на наших предприятиях пока оказывается весьма дорогой.

Таким образом, с одной стороны ощущается острый дефицит цветных металлов, а с другой — сброс их химических соединений, небезопасных для человеческого организма, в окружающую среду. Поэтому разработка недорогих и безопасных процессов извлечения металлов из отходов гальванических производств и их дальнейшая переработка представляются нам актуальной научно-технической задачей.

ГЛАВА 1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В этой главе собрана информация о количестве и химическом составе металлосодержащих отходов, образующихся на промышленных предприятиях Беларуси. Приоритетное направление исследования — отходы гальванических производств, образующиеся на предприятиях г. Витебска. Методика сбора информации — опрос руководителей промышленных предприятий. Использовались также результаты паспортизации отходов белорусских предприятий, проведенной Белорусским научно-исследовательским центром «Экология» в 1997 году [2].

1.1. ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В БЕЛАРУСИ

Таблица 1.1 содержит информацию о количестве и примерном химическом составе отходов гальванического производства, образовавшихся на крупных промышленных предприятиях РБ в 1996 г. В 1996 г. на предприятиях Беларуси образовалось более 150 тыс. тонн металлосодержащих отходов. Большая часть (85.6%) отходов образуется в Гомельской области, 10% — в Минской, 2.4% — в Могилевской, 1% — в Брестской, около 0.7% — в Витебской, 0.3% — в Гродненской области.

При этом коэффициент использования металлосодержащих отходов составил 27%, т.е. более 110 тыс. тонн отходов направлено в места организованного складирования, где их накоплено свыше 873 тыс. тонн. Самый высокий уровень использования у окалины (95%), самый низкий — у отходов гальванических производств (5.4%). В настоящее время из ежегодно образующихся 18.8 тыс. тонн гальванических отходов перерабатывается немногим более 1 тыс. тонн, из них 79% от предприятий, расположенных в Минской области.

Количество и состав гальваноотходов белорусских предприятий

Предприятие	Отходы	Количество, тонн/год	Химический состав
Бобруйский завод тракторных деталей	Осадок очистных сооружений гальванических производств	40	Гидроокиси меди, никеля, хрома, цинка, железа
АО «Борисовский РМЗ»	Сточные воды с линий оксидирования и никелирования	33.6	NaCl — 1%; NiSO ₄ — 1%; Fe ₂ (SO ₄) ₃ — 1%; влажность — 95%
Минское ПО «БелВАР»	Осадок очистных сооружений гальванических производств	28	Cr(OH) ₃ — 1.7%; Si(OH) ₂ — 4.1%; Ni(OH) ₂ — 0.9%; Zn(OH) ₂ — 0.9%; Sn(OH) ₂ — 1.2%
АО «Витебский приборостроительный завод»	Осадки очистных сооружений гальванических производств	27, 5	Гидроокислы меди, никеля, цинка, хрома, свинца, железа, алюминия
АО «Брестгаппарат»	Осадки очистных сооружений гальванических производств	25	Zn — 0.01%; Ni — 0.1%; Cr — 0.8%; Fe — 9%, наполн. — 14%
Вилейский завод «Зенит»	Осадки очистных сооружений гальванических производств	18.1	Железо — 10-15%, никель — 0.1-0.4%, хром — 0.2-0.45%, медь — 0.25%, цинк — 0.3-0.5%
Могилевский опытный завод «Зенит»	Осадки очистных сооружений гальванических производств	17.3	Fe — 35%; Cu — 15%; Zn — 15%; Al — 5%; Ni — 1-3%; Cr — 1-3%; соли Na — 15%; мех. примеси — 15%
Минский завод узлов ЭВМ	Осадки из отстойников	16.5	Si(OH) ₂ — 48%; Fe(OH) ₃ — 0.5%
Минское ГПО «Промсвязь»	Шламы гидроксидов металлов	14	Гидроокиси: Меди — 50.5%; железа — 37.4%; никеля — 3.35%; хрома — 2%; цинка — 3.1%
Минский механический завод	Шлам очистки сточных вод	13.8	Гидроокиси
Молодеченский радиозавод «Спутник»	Осадки очистных сооружений гальванических производств	13	Fe — 23%; Ni — 0.3%; Cu — 7.5%; Pb — 0.12%; Cr — 5.1%; Cd — 0.06%; Mn — 0.014%; Al — 0.95%; влажн. — 85%

Предприятие	Отходы	Количество, тонн/год	Химический состав
Минский завод «Термопласт»	Осадки из отстойников электрокоагуляционной очистки	12	Гидроокиси меди, никеля, хрома, цинка, железа, влажность - 98%
Минский авиаремонтный завод	Осадки очистных сооружений гальванических производств	12	Гидроокиси Fe, Cr, Ni, Zn, Cu
Витебский завод «Эвистор»	Гальваношламы	11	Гидроокиси: Fe - 88%, Cu - 7%, Zn - 3%, Ni - 2%
Могилевский завод «Строммашина»	Растворы отработанные гальванических производств	10	Cr - 50-90 г/л; Cu - 40-60 г/л; pH - 1-3
Минский завод вычислительной техники	Осадки очистных сооружений гальванических производств	10	Si - 137 кг/год, Fe - 27 кг/год, Zn - 9 кг/год, Cr - 45 кг/год
Минское ПО «Белкоммунмаш»	Гальванический электролит	10	Концентрированные стоки от промывочных ванн
Минский радиозавод	Осадки очистных сооружений гальванических производств	10	Fe - 19.35%; Cu - 14.94%; Zn - 2.52%; Cr - 2.03%; Mn - 0.17%; Ti - 0.026%; Co - 0.011%; Ni - 0.54%; Pb - 0.017%; Cd - 0.092%; Sn - 0.269%
Белорусский автомобильный завод ПО «Беллаз»	Осадки очистных сооружений гальванических производств	10	Fe - 12.54%; Cr - 64%; Zn ²⁺ - 4.2%; нерастворимый осадок - 19.4%, влажность - 70%

Гальваноотходы используются преимущественно в производстве строительных материалов и конструкций, т.е. подвергаются утилизации без переработки. Современное гальваническое производство имеет на вооружении большое количество технологических процессов, для которых создано более трехсот технологических растворов, соответственно, и методов очистки сточных вод от гальванических установок довольно много. Эти обстоятельства, а также применение на отдельно взятых предприятиях от 1 до 10 и более гальванических процессов определяет широкое разнообразие составов образующихся шламов.

Как правило, шламы от разных процессов собираются совместно и хранятся на территории предприятий в зависимости от класса опасности и объема в металлических контейнерах, герметичных емкостях, отстойниках-илоуплотнителях, шламонакопителях.

1.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЬВАНООТХОДОВ ВИТЕБСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Таблица 1.2 содержит информацию о количестве и составе гальваноотходов, образующихся на предприятиях г. Витебска. В Витебске за год образуется около 150 тонн обезвоженных гальваношламов. Так как переработке подвергается лишь незначительная их часть, а захоронение связано с затратами и повышенной экологической опасностью, то сухие осадки очистных сооружений имеют тенденцию накапливаться на территориях предприятий, их производящих.

К началу 2003 года на предприятиях города накоплено более 500 тонн сухих гальваношламов. Если учесть, что по Витебской области образуется менее 1% всех металлосодержащих отходов белорусских предприятий, то можно утверждать, что Республика обладает значительным неиспользуемым ресурсом цветных металлов. Анализ химического состава отходов показывает, что концентрация в них металлов выше, чем в рудах.

Отходы гальванических производств г. Витебска

Предприятие	Отходы	Количество, тонн/год	Химический состав, %
Витебское УПП Белорусского товарищества инвалидов по зрению	Гальваношламы после операций никелирования, цинкования и пассивации латуни	0.194	В пересчете на сухой осадок: Ni - 0.46, Zn - 0.07, Cu - 1.06
АП «Визас»	Гальваношламы после операций оксидирования, хромирования, никелирования, цинкования	1.2	Fe(OH) ₃ - 45, Cr(OH) ₃ - 15, Zn(OH) ₂ - 10, Ni(OH) ₂ - 5, прочие - 25
Витебский завод тракторных запасных частей	Отработанные электролиты после операций цинкования и фосфатирования	0.6	Хлористый аммоний, хлористый цинк, фосфорнокислый цинк, натрий азотнокислый
Витебский станко-строительный завод им. Коминтерна	Осадки очистных сооружений	1.49	Гидроокиси хрома, никеля, цинка, кальция
Витебский станко-строительный завод «Вистан»	Гальваношламы после операций оксидирования, хромирования, никелирования, цинкования	1.4	Cr - 1.2, Ni - 3.0, Zn - 1.0, Fe - 29, Ca - 8, Mg - 1.2
Витебский опытно-экспериментальный завод	Осадки очистных сооружений гальванического участка	0.2	Гидроокиси хрома, цинка, железа
АО «Витебский приборостроительный завод»	Гальваношламы после операций оксидирования, хромирования, никелирования, меднения и пассивации меди	27.5	Гидроокислы металлов: меди, никеля, цинка, хрома, свинца, железа, алюминия

Продолжение таблицы 1.2

Предприятие	Отходы	Количество, тонн/год	Химический состав, %
ПО «Витязь»	Жидкие отходы и шламы после операций цинкования, оксидирования, анодирования алюминия, хромирования, никелирования...	82	Cu - 1...10 Ca - 1...10 Fe - 1...10 Mg - 0.01...1 Zn - 0.1...0.5 Na - 0.1...0.5 Sn - 0.1...0.5 Cr - 0.01...0.1 Ni - 0.01
Завод «Эвистор»	Осадки очистных сооружений гальванических производств	11	Гидроокиси: железа - 88 меди - 7 цинка - 3 никеля - 2
ПО «Электроизмеритель»	Жидкие отходы и шламы после операций цинкования, никелирования, меднения, хромирования, анодирования, фосфатирования и травления печатных плат	2.0	Гидроокиси: цинка - 6 меди - 10 никеля - 3 висмута - 0.015 олова - 0.025 хрома - 20 железа - 15
Витебский завод радиодеталей	Гальваношламы после операций цинкования, хромирования, нанесения никель-барьерного слоя	0.55	Fe - 4.1 Ni - 0.24 Cu - 2.44 Ca - 5.01 Mg - 1.34 Mn - 0.24
Завод «Мегом» (ПО «Монолит»)	Осадки очистных сооружений гальванических производств	0.45	Fe - 0.15 Ni - 0.63 Cu - 0.27 Ca - 13 Сульфаты - 13

1.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Информация о составах отходов, содержащаяся в предыдущем разделе, получена непосредственно с промышленных предприятий и нуждается в уточнении. Поэтому были проведены дополнительные исследования химических составов отходов, образующихся после основных гальванических операций (исследования проводились отделом физико-химических исследований НИИ ПМ с ОП в 1999 году). Элементный анализ проведен на атомно-эмиссионном спектрометре «Spectroflame-ICP». Для определения состава солей был проведен качественный химический анализ, результаты которого сопоставлялись с результатами количественного элементного анализа. Видно (Таблица 1.3), что концентрация химических элементов в отходах, образующихся в различных гальванических и травильных процессах, достаточно велика и их извлечение целесообразно.

Таблица 1.3

Содержание химических элементов в гальваноотходах, г/л

Элемент	Меднение	Хромирование	Никелирование	Травление стеклотекстолита	Фосфоратирование
Cu	60.01	1.23	0.49	13.82	1.53
Pb	9.24	0.61	10.33	2.29	0.24
Ni	1.82	0.28	63.03	2.29	—
W	3.67	1.49	10.08	6.34	0.51
Sn	0.82	0.53	0.94	0.67	—
Mo	1.15	1.72	2.54	2.43	—
Zn	1.66	0.53	0.91	1.21	1.32
Cr	0.67	51.87	0.42	—	3.86
Fe	1.87	—	0.35	210.15	4.04
Ca	0.41	0.14	—	—	—
Mn	—	0.81	—	—	—
Si	—	0.13	—	—	—
Ti	—	—	0.45	—	—
Co	—	—	0.64	—	—
Na	0.82	0.28	0.37	—	0.18

Видно также, что отходы содержат значительное количество элемента, соответствующего названию гальванического процесса. Так, после операции меднения сливаемый раствор содержит около 60 г/л меди, что теоретически позволяет получать до 60 кг меди с каждой тонны отходов. Кроме того, отработанные электролиты содержат целый комплекс цветных металлов, с названием процесса никак не связанных. Особое внимание следует обратить на высокое содержание в отходах дорогих и дефицитных тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена). Таблица 1.4 дает представление о концентрации химических соединений, образующих отходы. Медь, представляющая наибольший интерес для настоящего исследования, содержится в отходах в виде соединений CuSO_4 и CuCl_2 .

Таблица 1.4

Молекулярный состав отходов, г/л

Соединение	Меднение	Хромирование	Никелирование	Травление стеклотекстолита	Фосфорирование
CuSO_4	150.03	3.21	1.23	—	—
PbCl_2	12.48	0.83	13.48	2.98	0.31
NiSO_4	6.24	0.67	163.58	—	—
Na_2WO_4	6.15	2.47	16.19	10.14	0.81
SnCl_2	1.15	0.82	1.58	1.08	—
$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	2.16	3.00	4.44	4.37	—
ZnSO_4	6.00	1.28	2.47	—	—
Na_2CrO_4	2.23	—	1.53	—	—
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	8.64	—	0.89	—	14.56
CaCl_2	1.34	0.36	—	—	—
CrO_3	—	100.04	—	—	7.33
MnSO_4	—	2.16	—	—	—
Na_2SiO_3	—	0.57	—	—	—
TiCl_4	—	—	1.95	—	—
CoSO_4	—	—	1.95	—	—
CuCl_2	—	—	—	29.00	3.21
ZnCl_2	—	—	—	2.55	2.78
NiCl_2	—	—	—	5.04	—
FeCl_3	—	—	—	609.44	—
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	—	—	—	—	—

1.4. ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

В Витебской области накопилось более 500 тонн гальваношламов, содержащих вредные для окружающей среды тяжелые металлы (Таблица 1.5). Безопасная утилизация таких отходов является важной народнохозяйственной задачей. Малоотходные технологии утилизации жидких металлосодержащих отходов, описанные ниже, позволяют не допустить накопления в окружающей среде новых загрязняющих веществ, но не решают проблему с уже имеющимися твердыми металлосодержащими шламами.

Таблица 1.5

Накопление шламов на предприятиях Витебской области

Наименование предприятия	Количество, т/год
Завод "Мегом" ВПО "Монолит"	0,45
Витебское УПП БелГИЗ	0,19
Витебский завод "Эвистор"	11,0
Витебский завод заточных станков (АП "ВиЗаС")	1,2
Витебский завод радиодеталей	0,61
Витебский завод тракторных запчастей	0,6
Витебский станкоинструментальный завод им. Коминтерна	2,35
Витебский станкостроительный завод "ВИСТАН"	1,4
Витебский опытно-инструментальный завод	0,2
Витебский приборостроительный завод	27,5
ПО "Витязь"	82,0
ПО "Электроизмеритель"	2,0
Новополоцкий завод "Измеритель"	1,5
Полоцкий авторемонтный завод	4,1
АО "Орша"	44,5
Оршанский завод приборов автоматизированного контроля	3,45
Оршанский станкоинструментальный завод "Красный Борец"	0,25
Оршанский инструментальный завод	6,0
Новолукомльское АО "Этон"	0,3
ИТОГО:	189,6

Для определения химического состава шламов использована стан-

дартная методика проведения масс-спектрометрического анализа. Экспозиция изменялась от $1 \cdot 10^9$ Кл до $1 \cdot 10^{13}$ Кл. Химический состав гальваношламов представлен в таблице 1.6.

Таблица 1.6

Химический состав гальваношламов

Элемент	Концентрация, атомных %			
	образец № 1	образец № 2	образец № 3	образец № 4
Cu	20.69	18.66	18.02	22.16
Ca	41.32	37.32	34.07	31.02
O	18.59	29.9	16.18	14.07
Fe	4.95	0.8	5.11	6.06
Si	3.71	7.4	1.97	3.13
S	1.85	0.55	2.04	1.1
Na	0.42	0.17	0.37	0.28
Mg	0.57	0.7	0.69	0.32
Al	0.39	0.37	0.74	1.04
Pb	---	---	3.41	3.09
Zn	1.47	0.37	4.11	3.08
Cr	0.54	0.37	2.12	3.26
Ti	0.19	0.3	0.27	0.32
Cl	0.19	0.63	0.64	0.31
Ni	---	---	2.18	1.92
Ba	0.2	0.09	0.17	0.14
Sn	1.89	0.74	4.12	4.02
Mn	0.2	0.17	1.25	2.11
N	0.9	0.37	0.7	0.51
K	0.48	0.11	0.31	0.62

1.5. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ ЖИДКИХ ГАЛЬВАНООТХОДОВ

В этом разделе рассмотрены наиболее распространенные способы получения медного порошка: электролитический, автоклавный и осаждение из растворов цементацией. Отмечены достоинства и недостатки каждого из них с точки зрения переработки медьсодержащих промышленных отходов. Сравнительный анализ наиболее распространенных методов извлечения меди из растворов позволил разработать эффективную технологию осаждения меди из гальваноотходов.

1.5.1. Электролитическое извлечение меди

Электролитический способ осаждения меди был предложен Джонсоном в 1865 году; в СССР медный порошок получают электролизом с 1934 года. Порошки, полученные этим методом, отличаются высокой чистотой, поскольку при электролизе происходит рафинирование меди. Прессовки из электролитических порошков имеют повышенную прочность, что объясняется дендритной формой частиц и их развитой поверхностью. Достоинством электролитического способа является возможность сравнительно легкого управления процессом формирования порошка, эффективного воздействия на дисперсность, дендритность, насыпную плотность и другие свойства посредством изменения параметров электролиза. В то же время электролитические порошки сравнительно дороги из-за больших затрат электроэнергии и низкой производительности электролизеров. Основной задачей при электролитическом способе производства медного порошка является получение на катоде рыхлого высокодисперсного осадка, не нуждающегося в дальнейшем измельчении. Механизм образования таких осадков сложен и до сих пор не имеет однозначного объяснения. Большинство исследователей связывают образование рыхлых осадков с достижением предельной плотности тока на катоде и снижением концентрации разряжающихся ионов до нуля. Установлено [3], что при электроосаждении меди из серноокислых электролитов переходная область между компактным и рых-

лым осадками начинается при плотностях тока равных 0.3 — 0.4 от предельной величины. Однако рыхлый (порошкообразный) осадок получается лишь по достижении предельной плотности тока. Для длительного и устойчивого получения дисперсного осадка на катод приходится задавать ток, существенно превышающий предельный, что приводит к большому расходу электроэнергии и росту стоимости порошка.

Большое влияние на свойства получаемого порошка, кроме плотности катодного тока, оказывает коэффициент истощения прикатодного слоя

$$K_u = i_k / i_{пр} \quad (1.1)$$

где i_k и $i_{пр}$ — плотности катодного и предельного токов.

С увеличением коэффициента истощения возрастает дисперсность рыхлого катодного осадка, а при одинаковой величине K_u получаются порошки примерно одинакового гранулометрического состава [4]. Использовать коэффициент истощения для определения дисперсности рыхлого осадка можно лишь в том случае, когда катодный процесс контролируется стадией массопередачи [5].

Многогранное влияние на электролиз оказывает процесс восстановления на катоде водорода. Выделяющийся водород способствует перемешиванию электролита, воздействуя на доставку ионов меди к катоду, а, следовательно, влияет на дисперсность и структуру частиц осадка. При интенсивном выделении водорода и заданной плотности тока существенно уменьшается коэффициент полезного использования тока и соответственно возрастает удельный расход электроэнергии.

При электролитическом осаждении меди необходимо обращать внимание на материал катода. На начальной стадии осаждения в течение 3 — 20 секунд образуется компактный осадок толщиной до 0.2 мкм. Структура подложки оказывает ориентирующее влияние на структуру осадка до толщины 0.1 — 1 мкм [6]. Характер образующегося дисперсного осадка в боль-

шой степени зависит от шероховатости поверхности катода, это влияние длится до 30 минут. Лучшие результаты получены на монокристаллических катодах (медных, алюминиевых, свинцовых, титановых) [7], обладающих равномерной и упорядоченной структурой — но такие электроды дороги.

В процессе формирования рыхлых осадков на катоде адсорбируются поверхностно-активные вещества, сильно влияющие на структуру этих осадков. Обычно это гидроксиды и основные соли осаждаемых металлов. От природы и концентрации их в растворе поверхностно-активные вещества могут способствовать образованию частиц с развитой дендритной структурой либо, наоборот, затруднять их рост, диспергируя осадок [8]. С целью изменения свойств получаемого порошка в раствор добавляют хлориды, бромиды, иодиды, соединения сурьмы и тиомочевины [9 – 10]. В работе [11] рассмотрено влияние на процесс электролиза следующих добавок: триацетина, глицерина (индифферентные, снижают предельную плотность тока); поливинилпирролидона, бензотриазола (уменьшают ток обмена) и поливинилового спирта (ингибитор) на процесс электролиза.

Электролитический медный порошок обычно получают из сернокислого электролита, содержащего, (г/дм³): 20–180 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 45–250 H_2SO_4 [5]. Серная кислота не участвует в основной катодной реакции и ее можно назвать посторонним электролитом. Однако она позволяет снизить предельную плотность тока, в результате чего получение медного порошка облегчается [12]. Вообще говоря, добавка посторонних электролитов распространена достаточно широко. Так, представляет интерес сульфаминовый электролит [13], содержащий, (г/дм³): 100 – 120 $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ и 90 NH_2HSO_3 . Медный порошок, полученный из такого электролита, обладает повышенной пластичностью. Посторонние электролиты могут быть использованы для воздействия на технологические свойства порошков [14]. Механизм их действия связывают с адсорбционной способностью и теми

изменениями, которые они вносят в двойной электрический слой.

Необходимо отметить, что отработанные электролиты, являющиеся основным предметом настоящего исследования, часто насыщены такими дополнительными соединениями, влияние которых на электролиз почти не исследовано. Обычно примеси способствуют диспергированию катодных осадков — так действуют соединения сурьмы, мышьяка и сернистой кислоты, которые попадают в раствор вместе с серной кислотой; сурьма, сера и фосфор переходят в электролит с анодов; хлориды, сульфиды, кремниевая кислота и различные органические соединения поступают вместе с водой; соединения свинца — из футеровки электролизера. Эффект действия примесей изменяется в зависимости от их концентрации, контролировать которую трудно, поэтому нахождение их в электролите крайне нежелательно. Но в отходах гальванического производства, представляющих собой исходный продукт настоящего исследования, они присутствуют и извлечь их практически невозможно. Именно это ведет к получению порошков с пониженными технологическими свойствами, требующими разработки специальной технологии формования.

Основой дальнейшего совершенствования электролитического способа получения медного порошка являются результаты фундаментальных исследований процессов электрокристаллизации дендритов как в потенциостатических, так и в гальванодинамических условиях [15 – 16]. В первом случае электролиз ведут при заданном катодном потенциале, что, при определенных условиях, позволяет получать порошки с близкими по размеру частицами и исключить операцию рассева при изготовлении изделий. Во втором случае ток в процессе электролиза постепенно увеличивается по определенному закону. Изменяя этот закон, изменяют дисперсность порошка в широких пределах.

Обобщая возможности электролитического метода по отношению к рассматриваемой проблеме (поиск наиболее эффективного способа осаж-

дения меди из отработанных электролитов), можно сделать следующие выводы: *электролитический метод принципиально пригоден для решения поставленной задачи; процесс электролиза может быть осложнен наличием большого количества в отработанных растворах посторонних электролитов, влияние которых требует дополнительных исследований; химическая истощенность отходов сильно замедляет электролиз, что ведет к большим затратам электроэнергии и неполному извлечению меди; полученный порошок будет дорогим.*

1.5.2. Переработка растворов в автоклаве

Получение порошков меди автоклавным способом заключается в обработке растворов при избыточном давлении в восстановительной атмосфере и при повышенной температуре. В качестве восстановителей используют материалы в твердом, жидком и газообразном состояниях. Наиболее эффективны газообразные восстановители такие, как водород, диоксид серы и оксид углерода. Водород имеет наибольший восстановительный потенциал, не загрязняет обрабатываемый раствор, его получают из доступного сырья. Основным недостатком водорода является повышенная взрывопожароопасность. Диоксид серы — "мягкий" восстановитель. Недостатки его — исключение возможности интенсификации процесса за счет повышения температуры и парциального давления, повышенное накопление серной кислоты в конечном растворе, опасность загрязнения получаемой меди серой и токсичность. Монооксид углерода является достаточно эффективным восстановителем ионов меди, особенно в щелочных средах. Однако он токсичен, взрывоопасен, содержит много примесей (очистка сложна), а также имеет ряд других недостатков.

Большинство исследователей сходятся на том, что по общему комплексу параметров наилучшим восстановителем для автоклавного осаждения является водород. Ему и будет уделено основное внимание в дальнейшем. Восстановление ионов меди водородом идет по схеме:



Процесс экзотермичен, поэтому с повышением температуры константа равновесия реакции уменьшается. Термодинамические расчеты показывают, что при температуре 25°C и давлении водорода 0.1 МПа, восстановление возможно даже из растворов с весьма высоким содержанием серной кислоты. В щелочной (например, аммиачной) среде восстановление тоже возможно. При оценке состояния равновесия в системе ионы меди — газ необходимы данные о равновесной концентрации ионов Cu^{1+} . В работе [17] предложено уравнение для их расчета. Скорость процесса определяется гидродинамикой, давлением газа-восстановителя, температурой и составом раствора [18]. Часть меди осаждается на поверхности автоклава, и прежде всего, на перемешивающем устройстве, что явно нежелательно. В работе [19] проведено подробное исследование этого процесса, предложены разнообразные вещества, уменьшающие осаждение меди на деталях автоклава. К сожалению, эти исследования, как и все аналогичные, носили эмпирический характер, а эффект от предлагаемых реагентов не всегда удавалось воспроизвести.

В мировой практике существует два основных промышленных метода получения медного порошка автоклавным способом [20]: переработка аммиачного вторичного сырья или цементационной меди по аммиачной технологии с использованием водорода и переработка цементационной меди по сернокислой технологии с более высокой скоростью процесса. Технико-экономический анализ свидетельствует о высокой рентабельности автоклавной технологии: себестоимость ниже на 20 – 25 %, чем у аналогичного порошка, полученного электролизом, а производительность в 3 раза выше; срок окупаемости капитальных затрат 2–2.5 года [21 – 22].

По химическому составу порошки, полученные автоклавным способом, не уступают наиболее химически чистой разновидности порошка — электролитическому, а по таким показателям, как насыпная плотность и

текучесть — превосходят (из-за более правильной формы частиц). Они менее склонны к газонасыщению и окислению, что гарантирует их более длительную сохранность.

Автоклавный метод осаждения меди предъявляет определенные требования к составу раствора, характеризующемуся концентрациями меди, металлов-примесей и кислотностью. С увеличением концентрации ионов Cu^{2+} возрастает скорость восстановления. Верхний предел ограничивается устойчивостью раствора, нижний — экономическими соображениями и составляет 30 – 40 г/дм³ [23].

Здесь надо отметить, что в отработанных растворах, для выбора оптимальной технологии осаждения меди из которых и проводится настоящий обзор, концентрация меди значительно ниже. Однако это препятствие может не стать принципиальным.

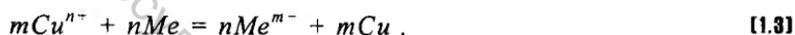
Что касается примесей, то их влияние на процесс весьма разнообразно [23]. Примеси или восстанавливаются (дополнительный расход газавосстановителя), или ухудшают эффективность массообмена этого газа (за счет увеличения вязкости раствора), или снижают устойчивость раствора (высаливание), или влияют на буферные свойства раствора. Однако в этой работе исследовано лишь влияние примесей, образующихся непосредственно в процессе автоклавного осаждения. Как уже упоминалось, отходы гальванического производства весьма загрязнены и поведение их в автоклаве требует дополнительного изучения.

Обобщая, можно сказать, что автоклавная технология более подходит для извлечения меди из отходов гальванического производства, чем электролитическое осаждение. Почти не уступая по качеству, порошки, извлеченные из автоклава, значительно дешевле и технологичнее. Недостаток метода — неполное извлечение меди: часть ее остается в растворе и часть оседает на деталях автоклава. Обработка истощенных растворов (а к ним относятся отработанные электролиты) осложняется, стоимость порош-

ка, извлеченного из таких растворов, увеличивается. И, наконец, если остановится на этом методе обработки, необходимо исследовать влияние на автокаталитический процесс многочисленных примесей, находящихся в отходах гальванического производства.

1.5.3. Цементационное осаждение меди из электролитов

Цементационный способ основан на восстановлении ионов меди другим металлом, имеющим более электроотрицательный потенциал и образующим растворимую соль [24]. Процесс цементации рассматривают по аналогии с моделью короткозамкнутого элемента:



при термодинамическом анализе которого сопоставляют величины стандартных потенциалов; последние для ионов Cu^{1+} и Cu^{2+} равны соответственно 0.52 В и 0.339 В. В качестве металла-восстановителя чаще всего используют железо, цинк, никель, алюминий, стандартные потенциалы которых равны соответственно, В: -0.441; -0.762; -0.241 и -1.67. Процесс цементации прекращается при равенстве потенциалов компонентов реакции.

Кинетика цементации осложнена такими побочными процессами, как уменьшение во времени концентрации ионов меди и реакционной поверхности металла-восстановителя, выделение водорода, особенно заметное при обработке кислых сред или при использовании активных осадителей, пассивирование поверхности осадителя за счет образования осадка металла или химических соединений и, как следствие, загрязнение получаемого медного порошка; растворение металла-восстановителя и порошка меди в присутствии окислителей (кислород растворенного воздуха, ионы переменной валентности и др.). При этом скорость процесса и свойства получаемого порошка зависят от состава раствора, интенсивности гидродинамического режима, типа металла-восстановителя и, в меньшей степени, от температуры. При выборе параметров процесса, в первую очередь, стре-

мятся обеспечить быстрое и полное осаждение меди при минимальном расходе осадителя. Если не удастся в процессе осаждения получать продукт, пригодный для порошковой металлургии, то проводят специальную обработку медьсодержащего осадка.

Как уже отмечалось, на процесс цементации большое влияние оказывает состав раствора, в том числе и многочисленные примеси, содержащиеся в отработанных электролитах. С увеличением концентрации ионов Cu^{2+} увеличивается э.д.с. цементации и уменьшается концентрационная поляризация катодных участков, возрастает скорость процесса. Поскольку роль числа гальванических пар менее значительна, дисперсность порошка понижается. Чем больше концентрация меди, тем больше производительность аппарата; одновременно формируется более плотная пленка на поверхности металла-осадителя, что создает значительные диффузионные осложнения и замедляет процесс.

Ионы других металлов изменяют солевой фон и увеличивают вязкость раствора; это влияет на кинетику диффузионных стадий зарождения и роста частиц меди, способствуя, в частности, образованию дендритов, а также на показатели фильтрации пульпы и промывки порошка. Ионы-окислители (Fe^{3+} , NO_3^- , CrO_4^{2-} и др.) замедляют скорость процесса, увеличивают расход осадителя, гидролизуют при незначительной кислотности и пассивируют поверхность металла-осадителя образующимися осадками. *Особые осложнения вызывают мышьяк, сурьма, свинец, олово, висмут, которые, попав в порошок, не удаляются при его отмывке или при отжиге в атмосфере водорода даже при 100 – 400 °С.*

С увеличением начальной концентрации ионов гидроксида до 0.1–0.2 (г-ион)/дм³, скорость осаждения меди возрастает, поскольку активируется поверхность металла-восстановителя за счет растворения гидратированных пленок. Водород, выделяющийся на катодных участках, улучшает массообмен в реакционной зоне (снижается концентрационная поляриза-

ция, упрощается доставка ионов меди к катодным участкам и отвод ионов железа Fe^{2+} от поверхности анодных участков), что способствует ускорению процесса цементации и формированию более крупных частиц порошка, имеющих губчатую структуру. Однако при большей кислотности возрастает расход осадителя, особенно в присутствии ионов-окислителей, а также комплексообразователей. В присутствии ПАВ за счет различного характера их адсорбции на поверхности катодных и анодных участков уменьшается э.д.с. цементации, увеличивается период возникновения кристаллических зародышей, затормаживается их рост, уменьшается число центров кристаллизации. Все это замедляет процесс цементации и способствует формированию дисперсных, рыхлых осадков. С увеличением интенсивности перемешивания скорость осаждения меди возрастает за счет устранения внешних диффузионных ограничений; одновременно возрастают чистота и крупность порошка, формируется более плотная структура его частиц, получают более однородный по крупности и плотности порошок. Зависимость скорости процесса от интенсивности перемешивания имеет максимум, который обусловлен образованием плотной пленки при значительном ускорении массообмена в системе. Поэтому оправданы оптимизация аппаратного оформления процесса, использование вибрационного, ультразвукового и других способов управления скоростью массообмена. Перемешивание воздухом исключено, так как поступающий кислород является достаточно активным деполяризатором, способствуя растворению и осажденной меди, и металла-восстановителя.

Чем электроотрицательнее потенциал металла-осадителя, чем больше его чистота и поверхность, тем быстрее протекает осаждение меди и образуются рыхлые осадки с губчатой формой частиц. *Тип металла-осадителя влияет и на чистоту осадка меди: при использовании чугуна, термически обезлуженной жести, наряду с железом, в осадок попадают углерод, олово, свинец, кремний и т.д. в форме карбидов и интерметаллидов.*

При повышении температуры уменьшаются поляризуемость катодных и анодных участков, сопротивление раствора, уменьшается энергия активации возникновения новых центров, что способствует формированию более дисперсного порошка. Скорость осаждения меди возрастает незначительно (экспериментальная величина энергии активации не превышает 12 – 20 кДж/моль), при $T > 60 - 80^{\circ}\text{C}$ в процессе обезвоживания и промывки порошка усиливается его окисление.

С технологической точки зрения используют схемы осаждения меди и последующей доработки осадка до кондиционного материала или прямого осаждения порошка. В первом случае растворы характеризуются низким содержанием меди, нередко повышенным содержанием взвесей (как и у отходов гальваники), во втором случае на осаждение поступают специально получаемые концентрированные растворы. Как правило, на цементацию поступают сульфатные или хлоридные растворы меди, а типичными промышленными осадителями являются железо, цинк, реже никель, кобальт, алюминий. При гидрометаллургической переработке бедных растворов получают осадки, содержащие не более 80 – 85 % меди. За счет оптимизации процесса цементации и дополнительной обработки этого осадка получали качественный порошок меди [20].

Свойства медного порошка в значительной степени определяются свойствами цементационного осадка, которые, в свою очередь, зависят от типа осадителя и параметров цементации. Варьирование содержанием меди ($1.1 - 27.0 \text{ г/дм}^3$), кислоты ($0.4 - 30 \text{ г/дм}^3$), железа ($0.4 - 11.0 \text{ г/дм}^3$), не повлияло на чистоту порошка. С увеличением содержания меди и кислоты возросла дисперсность, уменьшились текучесть, насыпная плотность порошка, усилилось поверхностное сцепление меди с частицами железа. При цементации в барабанном аппарате получали наиболее мелкий и легкий порошок, но более загрязненный железом. При использовании скрапа получали порошок с малой плотностью и дендритной формой частиц, при ис-

пользовании чугуна или обезлуженного скрапа получали дисперсные порошки с незначительной текучестью и насыпной плотностью. Предложены следующие условия осаждения: $[Cu]_0 = 4 - 7 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{2+}]_0 = 12 \text{ г/дм}^3$, $[H_2SO_4]_0 = 7 \text{ г/дм}^3$; чистый осадитель и интенсивное перемешивание. В осадке содержалось не более 0.5 – 2 % Fe, попытки удалить его магнитной сепарацией оказались безуспешными из-за прочного сцепления меди с поверхностью скрапа. Более эффективна обработка горячими подкисленными растворами сульфата меди. Содержание железа уменьшается с повышением температуры, увеличением продолжительности процесса и повышением содержания меди в исходном растворе. Начальная кислотность ($pH < 1.75$), плотность пульпы, интенсивность перемешивания оказывают меньшее влияние, как и применение комплексообразующих растворителей. При репульсации ($[Cu]/Fe = 6 - 7$; $T = 323 \text{ K}$; ж:т = 5:1; $pH = 1.8 - 2.5$) остаточное содержание железа в осадке не превышало 0.08 %, а содержание меди 90 – 95 % из-за окисления осадка при его фильтрации и сушке. При спекании в водородной атмосфере удаляли кислород, до 97% As, 53% Sb, а содержание меди достигало 99.8%, изменяли дисперсность и структуру частиц порошка. Однако наиболее существенно свойства порошка изменялись при измельчении спека, полученного при 723°C — за 1.5 часа, заметно возросли насыпная плотность, текучесть, дисперсность [20].

Получение кондиционного порошка из бедных растворов по схеме цементация - рафинирование - спекание - измельчение — многооперационно, требует значительных затрат, не решает проблему удаления компонентов пустой породы, которые всегда присутствуют в цементационном осадке.

Влияние технологических параметров на показатели цементационного осаждения порошка меди железом из сульфатных растворов исследовано в работах [25 – 26]. С увеличением концентрации меди скорость осаждения достигает наибольшего значения при содержании $37.5 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}$. Одно-

временно увеличилась доля крупных фракций (160 – 315 мкм), насыпная плотность порошка (с 1.5 до 2.4 г/см³), особенно при $[Cu]_0 > 25$ г/дм³. При $[Cu]_0 = 63$ г/дм³ порошок не образовывался, а медь покрывала железный скрап плотной пленкой; скорость процесса заметно уменьшилась. Увеличение кислотности до 100 г/дм³ увеличивает скорость осаждения меди почти в 1.5 раза, крупность частиц порошка и его насыпную плотность (с 1.52 до 2.1 г/см³). При увеличении температуры с 25°C до 80°C скорость цементации увеличилась почти в 6 раз, а насыпная плотность и средний размер частиц порошка уменьшились, соответственно, с 1.5 г/см³ до 0.55 г/см³ и со 100 мкм до 63 мкм, одновременно удалось получать порошок и из более концентрированных растворов (63 г/дм³ Cu), тем самым значительно увеличить удельную скорость осаждения меди — 36 (г/дм²)ч⁻¹, а средний размер частиц — на 25 %, удельную поверхность порошка с 0.06 м²/г до 0.1 м²/г, а насыпная плотность уменьшалась с 1.54 г/см³ до 1.0 г/см³.

Весьма заметное и специфическое влияние на свойства порошка оказали ПАВ. При использовании желатина и тиомочевины возросла насыпная плотность порошка, а при введении ионов хлора формировались частицы дендритной формы, возрастала скорость процесса из-за меньшего диффузионного сопротивления осадка деполяризации катодного процесса и депассивирования анодных участков. Увеличение продолжительности осаждения способствует образованию более крупных частиц с разветвленной формой, уменьшению насыпной плотности, одновременно снижается скорость процесса, так как более объемные осадки создают дополнительное диффузионное сопротивление [20].

Содержание железа в порошке после цементации составляет 0.3 – 1.3%. Свойства порошка, осажденного при оптимальных условиях (37 – 50 % Cu, 10 – 20 % H₂SO₄, T = 50°C) при прямом осаждении из сульфатных растворов железом приведены в работах [20, 25 – 26], из хлоридных растворов в [27] и при осаждении цинком из сульфатных растворов в [28].

В работе [29] исследовали получение порошка меди цементацией из хлоридных растворов; последние образуются при травлении печатных плат, при выщелачивании медьсодержащих полупродуктов соляной кислотой или являются отходами некоторых химических производств. Цементацию проводили при 20°C – 50°C, расходе железа 0.9 – 1.2 г/г меди в течение 25 – 90 мин. При этом получали осадок, содержащий около 90% меди, после его промывки, сушки в среде эндогаза и магнитной сепарации содержание меди возрастало до 99.1 – 99.3 %. Основными примесями являются железо (0.2 – 0.25 %), кислород оксидов меди (0.15 %), хлор-ион (0.02%). Частицы порошка имели неправильную форму, размер их возрастал при обработке более концентрированных растворов и при увеличении продолжительности цементации. Порошки хорошо уплотняются при давлении 600 МПа, пористость изделий сопоставима с пористостью образца, полученного из электролитного порошка (10 – 12 %), усадка при их спекании не превышала 2%. После спекания в эндогазе изделия при пористости 11 – 30% имели следующие свойства: твердость НВ 165 – 380; $\delta_b = 60 - 150$ МПа.

Получаемые порошки загрязнены примесями, однако они вполне пригодны для изготовления порошковых конструктивных изделий, антифрикционных деталей.

Цементационный способ осаждения меди отличается простотой в аппаратурном оформлении и в обслуживании. Он не требует такого сложного оборудования, как электролизер или автоклав, что значительно снижает себестоимость получаемого порошка. Второе достоинство этого способа заключается в возможности полного извлечения меди (ни электролитический, ни автоклавный способ такой возможности не дают). В результате осаждающиеся после извлечения растворы приобретают экологическую чистоту, их можно сливать без дополнительной обработки. Цементационное осаждение не требует затрат энергии, применяемые осадители (чугун, железо)

не дефицитны. Наконец, метод позволяет обрабатывать истощенные растворы, к которым относятся отходы гальванического производства. Все это делает метод цементационного осаждения весьма привлекательным при разработке технологии извлечения меди из отработанных электролитов. Могут возникнуть затруднения из-за наличия в отходах посторонних химических соединений. В этом случае необходимо будет провести исследования по выбору подходящего металла-осадителя и режимов осаждения. Возможно, придется вводить в раствор добавки, нейтрализующие влияние примесей. Главным недостатком метода цементационного осаждения является загрязнение порошка металлом-осадителем. Выше было показано, что дальнейшее рафинирование порошка возможно, соответствующие методы разработаны. Но это рафинирование лишает цементацию главных преимуществ — процесс становится сложным, трудоемким, возникает необходимость в дорогом оборудовании. Естественно, возрастает и стоимость порошка. В то же время существует ряд изделий, которые можно получать из загрязненного порошка без снижения эксплуатационных характеристик; поиск таких изделий — одна из задач дальнейшего исследования.

На основании вышеизложенного можно сделать следующий вывод: *существует простой способ извлечения меди из электролитов (цементация); полученный порошок дешев, но загрязнен; его рафинирование экономически нецелесообразно; существуют изделия, которые можно изготавливать из загрязненного порошка без его рафинирования.*

В этой связи дальнейшие исследования были сконцентрированы на: разработке технологии цементационного осаждения меди из отходов гальванического производства, исключаящей вредное влияние многочисленных примесей; разработке технологии формования и спекания полученного порошка без его рафинирования; поиске областей применения изделий, эксплуатационные характеристики которых позволяют изготавливать их из полученного порошка; разработке технологии изготовления таких изделий.

1.6. ПЕРЕРАБОТКА И УТИЛИЗАЦИЯ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

В настоящее время существует большое количество методов восстановления компонентов отработанных электролитов, удаляемых из гальванических ванн. Основными из них являются электролиз, обратный осмос, ионный обмен, возвратно-поступательный ионный обмен, выпаривание (атмосферное и вакуумное), осаждение и последующее повторное растворение для получения концентрированного раствора, регенерация в замкнутой системе с помощью промывки противотока, методы электрохимической коагуляции и электрохимической деструкции

Гораздо менее изучена проблема переработки гальванических шламов, которые накоплены в республике в количестве около 100 тыс. тонн и содержат в своем составе цинк, медь, никель, кобальт, кадмий, железо и др. металлы. Все эти металлы, включая токсичные, постепенно вымываются и представляют реальную опасность для здоровья людей и окружающей среды. Так, в г. Витебске в радиусе трех километров от водозаборных станций № 3 и № 4, которые обеспечивают водой половину населения города, содержание никеля, кадмия, хрома, меди, кобальта и др. металлов в почве в 100 и более раз превышает фоновые значения.

Шламы реагентной очистки сточных вод после станции нейтрализации имеют весьма разнообразный состав, в зависимости от технологического процесса, применяемого на предприятии. В среднем в шламах содержится: кальция 6 – 25%; железа 0,4 – 5%; меди 0,2 – 2,9%; хрома 0,15 – 1%; цинка 0,2 – 2,8%; алюминия 0,17 – 17%; никеля 0,14 – 2,5%; кадмия 0,1 – 0,5%; нерастворимых веществ около 5%. Влажность осадка обычно составляет 60 – 99%. В зависимости от производства количественный и качественный состав шламов может существенно изменяться, однако содержание металлов в осадке остается достаточно высоким [30]. Несмотря на это шламовые отходы гальванического производства в СР до настоящего времени практически не используются в качестве вторичного сырья, а накаплива-



ются на предприятиях или удаляются на полигоны для захоронения.

Переработкой отходов гальванических производств в Республике Беларусь занимаются всего несколько небольших предприятий: НПФ «Экомодуль», ПКФ 000 «ЭСФ», НПО «Промэкология», ПО «Стройматериалы», причем в Витебской области этой проблемой вообще не занимается ни одно предприятие.

Анализ публикаций показывает, что существует несколько подходов к решению задачи по утилизации гальваношламов. Во-первых, их можно переводить в состояние, позволяющее осуществить длительное хранение в природных условиях без существенных физико-химических изменений, что практически исключает попадание токсичных компонентов в окружающую среду. Такой подход целесообразен в том случае, если к шламам не применимы другие методы утилизации. Во-вторых, гальваношламы могут использоваться для поддержания постоянной концентрации электролитов при электрохимическом извлечении металлов из концентрированных отработанных растворов. В-третьих, они могут применяться в качестве сырья для других отраслей промышленности, в частности, в производстве строительных конструкций и материалов.

Использование гальваношламов при электрохимическом извлечении металлов из концентрированных растворов. Электролиз концентрированных растворов позволяет получить металл при высоких плотностях тока без применения специальных технических приемов. Металл, полученный при электролизе из концентрированных растворов, можно использовать как анодный материал, либо в качестве лома. Одним из основных условий эффективного извлечения является поддержание относительно постоянной и высокой концентрации ионов металла в растворе. Поскольку при этом используют нерастворимые аноды, необходимо постоянно или периодически вводить ионы металла в электролит. При этом с целью уменьшения отходов должен сохраняться постоянный объем электро-

лита. Учитывая характер отходов гальванического производства, для эффективного извлечения тяжелых металлов растворы необходимо концентрировать. Извлечение металлов из концентратов следует проводить до концентрации раствора порядка $1 - 2 \text{ г/дм}^3$. Обедненный раствор следует направлять на стадию концентрирования либо в электролизер, обеспечивающий глубокое извлечение тяжелых металлов.

Технологическая схема переработки шлама представлена на Рис. 1.1.

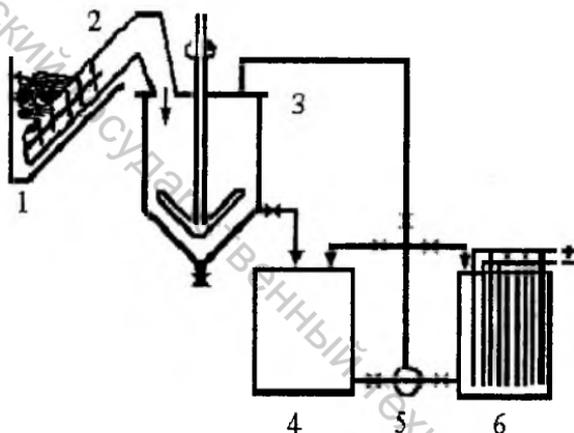


Рис. 1.1. Технологическая схема переработки гальваношлама

Шлам из бункера 1 загрузочным механизмом 2 подается в подогреваемый реактор 3, оснащенный перемешивающим устройством. В качестве растворителя служит обедненный электролит: для медь- и никельсодержащих шламов — это кислые растворы, а для цинк- и кадмийсодержащих отходов могут применяться и кислые, и щелочные растворы. После завершения растворения жидкость сливают в буферную емкость 4. Насосом 5 откачивают обедненный раствор из электролизера 6 в реактор 3 для растворения очередной порции шлама. Затем концентрированный раствор этим же насосом из буферной емкости 4 закачивают на электролиз. Электролиз ведут до 50 – 70 %-ного истощения раствора. При этом в электролите накапливается свободный реагент: $\text{CuSO}_4 + 2e^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$,

$\text{Na}_2\text{ZnO}_3 + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}^0 + 2\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2$, который способен растворять гидроксиды тяжелых металлов.

Балансовые расчеты показывают, что для поддержания постоянного объема электролита, влажность исходного шлама не должна превышать 60 – 70 %. Вода, вносимая со шламом, должна компенсировать потери на испарение и электролиз. Составы электролитов для извлечения тяжелых металлов соответствуют таковым для гидрометаллургии.

Известен способ, включающий предварительное концентрирование медьсодержащих стоков на ионообменной смоле. В элюат от регенерации смолы добавляют шлам гидроксида меди и раствор подвергают электролизу с медными катодами. Обедненный электролит обрабатывают раствором щелочи. Выпавший осадок гидроксида меди вводят в новую порцию элюата, а оставшийся раствор сбрасывают [31]. Недостатком этой технологии является необходимость сброса рассола и постоянного расхода кислоты на регенерацию ионита.

Гидроксидный шлам можно загружать и непосредственно в анодное пространство диафрагменного электролизера, где он будет растворяться кислотой, образующейся на аноде. В частности, предлагают помещать гидроксиды меди и никеля в анодную камеру электролизера, отделенную диафрагмой из фильтровальной ткани. Диафрагма обеспечивает поддержание необходимого pH для растворения гидроксидов и предотвращает проникновение шлама в прикатодное пространство [32]. Проведение такого процесса при низких катодных плотностях тока позволяет использовать полученный металл для изготовления анодов.

Электролизу подвергают также пульпы, полученные введением гидроксидного шлама в раствор. Например, сухие цинкосодержащие шламы в виде порошка диспергируют в серной кислоте (45 – 245 г/дм³). Цинк осаждают при катодной плотности тока 2,5 – 10 А/дм³ на алюминиевых

катадах. Концентрация твердого вещества в растворе составляет 0,2 – 0,4 кг/дм³. Межеlectродное расстояние равно 5 см. Выход по току цинка составляет 80 – 85 %. Концентрацию цинка поддерживают путем периодической подачи исходного шлама. Присутствие хлоридов в концентрациях более 6 % существенно уменьшает выход по току. После удаления хлоридов через 2 – 3 часа электролиза начинается выделение цинка с высокими выходами по току [33].

Одним из факторов, сдерживающим использование шламов гальванического производства, является то, что они содержат значительное количество органических примесей, блескообразующие добавки и продукты их разложения, компоненты полировальных паст, масла и нефтепродукты, которые сорбируются гидроксидами при их осаждении. Другим фактором является их сложный состав. Подавляющее большинство предприятий используют при реагентной очистке от ионов тяжелых металлов смешанные стоки от различных покрытий. Гидроксидные шламы могут содержать никель, цинк, хром, медь, железо и др. Если в процессе обезвреживания хроматов используют соли железа, то его гидроксид является преобладающим компонентом в шламе. Извлечение тяжелых металлов из продуктов растворения таких смесей в лучшем случае приведет к образованию смешанных некомпактных осадков при низких выходах по току.

Предлагается ряд способов выделения соединений тяжелых металлов из смешанных растворов экстракцией, осаждением при различных pH и ступенчатым электролизом при различных плотностях тока. Однако разделение, даже очень простое, существенно повышает себестоимость извлекаемого металла и решение о целесообразности применения этой операции определяется технико-экономическими расчетами.

Представляется интересным метод электрохимического извлечения металлов из шламов очистки сточных вод при условии раздельного осаждения. Например, на ЗАЗе никельсодержащий поток выделен в отдельную

линию, что позволяет после обезвоживания до 60 – 65 % влажности получить шлам, содержащий до 35 – 40 % гидроксида никеля. Нерастворимые включения при осаждении едким натром составляют менее 1 %. Для получения качественного осадка органические вещества окисляют на нерастворимых анодах в процессе электролиза. Для интенсификации этого процесса в раствор вводят 2 – 5 г/дм³ NaCl.

Более эффективными являются способы электрохимического извлечения металлов с применением специальных методов концентрирования отдельных стоков. Использование ионного обмена в качестве метода концентрирования, электролиз полученных элюатов и возврат обедненных металлами элюатов на регенерацию смол позволяют осуществить малоотходное извлечение металлов при высоких плотностях тока. Технологическая схема этого метода, получившего название «Servo-Ionolyse», приведена на Рис. 1.2.

Потери металла имеют место только с разбавленной фракцией элюата, которая сбрасывается на доочистку, чтобы избежать загрязнения анионита и промывных вод. Так извлекают более 90 % выносимого металла. Установка работает с линией гальванопокрытий мощностью 240 м²/сут, вынос электролита 38 дм³/сут (2,5 кг никеля), расход промывной воды 3,5 м³/ч. Метод более эффективен и по энергозатратам. Так, при извлечении 1 кг никеля осаждением, выпариванием и электролизом расходуется соответственно 208900, 141525 и 12040 ккал [34].

По такому же принципу регенерируют кассетные ионообменники, только процесс осуществляется вне гальванического производства. При этом можно достичь полного извлечения металла, поглощаемого ионитами. Наряду с ионным обменом могут быть использованы электродиализ и обратный осмос. Отличительной чертой таких процессов является необходимость сброса части солевого концентрата, не содержащего ионов тяжелых металлов. Поэтому электролизеры, работающие в схеме с такими кон-

центраторами, должны быть рассчитаны на максимальное извлечение металлов.

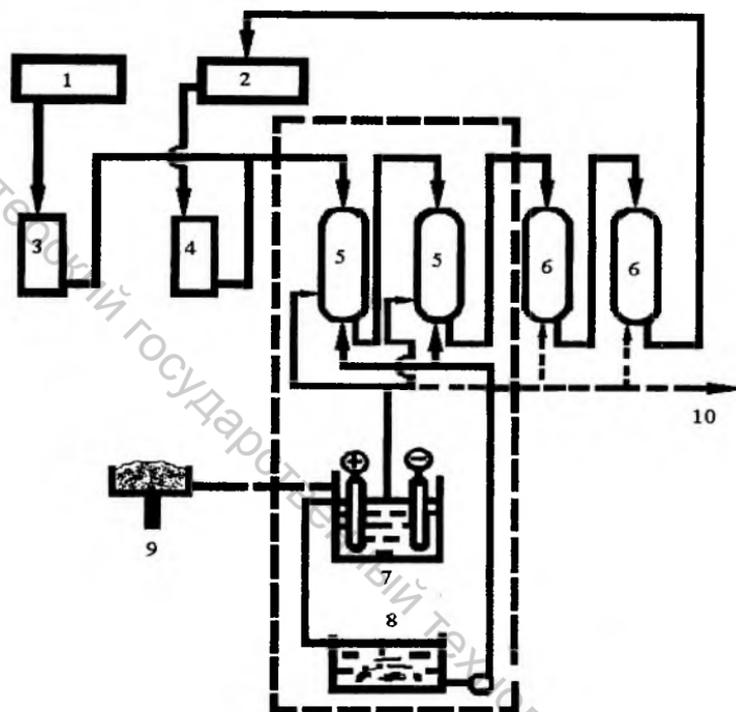


Рис. 12. Технологическая схема извлечения тяжелых металлов из сточных вод (Sergo - Isolysse)

1, 2 — промывные ванны; 3, 4 — сборники стоков; 5 — колонны с катионитом; 6 — колонны с анионитом; 7 — электролизер; 8 — емкость для электролита; 9 — бункер для металла; 10 — линия отвода элюатов на обезвреживание.

Отдельную группу способов утилизации металлов в гальванике составляет вспомогательный электролиз, которым устраняют прирост концентрации ионов тяжелых металлов за счет разницы анодного и катодного выходов по току. При этом на электролиз направляют сток многокаскадной противоточной промывки, концентрат от электродиализа или обратного осмоса, либо непосредственно рабочий электролит. В этом случае нет необходимости в полном извлечении металла. Мощность электролизера

рассчитывают такой, чтобы компенсировать прирост концентрации электролита. При соблюдении объемного баланса обедненный электролит возвращается в рабочую ванну. Полученный металл используют в качестве анодного материала при гальванопокрытии в виде готового электрода с матрицей из того же или инертного материала, который переносится из электролизера в рабочую ванну или в виде металлического скрапа, который загружают в титановые анодные корзины.

Использование гальваношламов в промышленности. Шламовые гальваноотходы могут быть переработаны в сырьевые продукты для других производств. Например, для специализированного производства по хромированию можно рекомендовать получение компонентов полировальных паст из обезвоженных и высушенных шламов гидроксидов железа и хрома. В производствах, где превалирует цинкование, можно использовать оксид цинка для получения резинотехнических изделий. Это достигается фильтрованием, промывкой, сушкой, обжигом при 600°C и помолом до необходимой дисперсности полученного оксида цинка. Примеси в небольших количествах других тяжелых металлов не оказывают отрицательного влияния на качество полученных изделий.

Гидроксидные шламы могут быть использованы в качестве сырья для получения различных оксидных катализаторов. При обработке хромосодержащих шламов фосфорной кислотой можно получить связующее для производства высокотемпературных материалов, керамических изделий специального назначения. Кислоту вводят в стехиометрическом соотношении. Повышение температуры ускоряет образование фосфатов. Свежеосажденные шламы реагируют значительно быстрее. Введение ортофосфорной кислоты в количестве 20 – 100 % массы сухого шлама с последующей сушкой при 400°C позволяет превратить нерастворимые ортофосфаты тяжелых металлов в яркоокрашенные соединения. Для лучшего гранулирования можно вводить силикаты [35].

Учитывая сложный и непостоянный состав шламов гальванического производства, большинство исследователей считает целесообразным осуществлять утилизацию их в многотоннажных производствах с минимальными переделами. Предлагают использовать шламы в промышленности строительных материалов для производства кирпича, бетона, асфальтобетона и компонентов строительной керамики. Гидроксиды, гидроксокарбонаты, карбонаты и фосфаты тяжелых металлов легко входят в силикатные соединения и кристаллизуются с образованием труднорастворимых соединений. Использование их в качестве добавки к строительным сырьевым смесям в количестве до 5 % улучшает некоторые строительные свойства. Например, введение алюминий- и хромсодержащих шламов в бетоны снижает их водопроницаемость. Добавка 20 % шлама в портландцемент и прессование при 25 МПа позволяют получить твердый продукт, из которого не вымываются тяжелые металлы [36]. В качестве основного сырья шламы могут применяться лишь тогда, когда есть необходимость в использовании их физико-химических свойств, например способности окрашивать в различные цвета стекольные расплавы [37].

Разработана также технология утилизации осадков путем формирования окатышей для металлургического производства [38]. Для этого уплотненный осадок насосом направляется на ленточный фильтр для обезвоживания. На этот же фильтр подается суспензия фильтровального вспомогательного вещества, образующая после ее обезвоживания на фильтровальной ткани предварительный намывной фильтрующий слой, через который фильтруется смесь осадков. Фильтрат суспензии и осадков отводится в оборотную систему, а кек (обезвоженная смесь фильтровального вспомогательного вещества и осадков) поступает в валковый смеситель периодического действия, куда дозируют вяжущие добавки — молотую негашеную известь и молотый шлак. После перемешивания шихту из смесителя выгружают в бункер с питателем. Из него шихта непрерывно поступает на тарельчатый окомкователь. На его вращающейся тарелке формируются сфе-

рические окатыши — сырцы, которые транспортируют в контейнер для хранения в нем в течение 3 – 7 суток. При этом окатыши приобретают прочность, достаточную для последующего использования. При брикетировании из осадков удаляется значительное количество воды совместно с дисперсной фазой. Удовлетворительное брикетирование осадков возможно лишь после подсушки до содержания влаги 17 – 45 %. Для снижения влажности отфильтрованных осадков до требуемого уровня добавками извести требуется ее высокая массовая доля (60 – 80 %). С целью сокращения расхода извести выполнены эксперименты по укрупнению осадков с использованием шлакоизвесткового вяжущего.

Была исследована возможность применения ваграночного и доменного шлака. В результате введения указанных добавок шлакоизвесткового вяжущего окатыши содержат: оксидов железа 16.1%, кремнезема 32.5%, глинозема 13.6%, оксида кальция 26.4%, веществ, удаляемых при прокаливании — 8.5%, оксидов фосфора, хрома, никеля, меди, цинка, кадмия, углерода и серы 0,1%. С целью уменьшения или исключения из состава окатышей, нежелательных для плавки примесей (сера и фосфор), целесообразно предусматривать отдельную схему очистки и утилизации осадка для сточных вод, содержащих серную и фосфорную кислоты.

Надежные способы захоронения отходов гальваностокков дорогостоящи и поэтому в мировой и отечественной практике не применяются. Вывоз отходов на свалку не решает вопроса, так как при химическом выветривании образуются растворимые соли, которые попадают в окружающую среду. Поэтому стратегически определены два основных пути утилизации осадков гальваностокков [38]: ликвидация шламов путем незаконного сброса и засыпки или отвердения цементом, асфальтом, стеклом, пластмассами и отвердения спеканием; применение для приготовления керамических красок, огнеупорного материала и сплавов как искусственных заполнителей и рифов. Способы ликвидации шламов путем сброса не отвечают сов-

ременным требованиям малоотходных и безотходных ресурсосберегающих технологий и являются расточительными не только с точки зрения потери ценных металлов, но и отрицательных пагубных последствий воздействия на природу. Поэтому в последние годы все больше уделяется внимания разработке способов использования отходов в производстве строительных и других материалов. Возможно использование отходов гальваносток в производстве глиняного кирпича [38]. Установлено, что добавка осадка снижает пластичность глин и может служить отошающим материалом. Усадка в образцах снижается при увеличении добавки, механическая прочность образцов с добавкой до 10% гидроксидов увеличивается. В обожженных образцах замечено увеличение стеклофазы, что является предпосылкой увеличения морозостойкости изделий. Учитывая, что качественный и количественный состав гальваносток весьма разнообразен, необходимо применительно к каждому из них определять объем вводимых добавок. В частности, в Югославии разработана технология использования гальванических шламов, содержащих гидроксиды тяжелых металлов, после их дегидратирования до 60 – 80 % влажности, в качестве добавки в сырьевую массу для изготовления кирпича. Добавка шлама до 5% не оказывает токсического действия и не влияет на прочность кирпича [39].

В отечественной практике используют добавку шламов гальваносток в количестве 3 – 10 % в керамическую массу при производстве красного глиняного кирпича. Эта добавка не влияет на технологические и эксплуатационные свойства керамических изделий [40]. Разработана технология изготовления строительного кирпича и других глиняных изделий с добавлением гальваноосадков. Установлено, что использование осадка позволяет получить керамические изделия с высокими декоративными свойствами и широкой цветовой гаммой. При этом, увеличивается прочность керамических изделий и повышается их морозостойкость. Оптимальное количество вводимого осадка составляет от 2 до 10 % объема массы. Оптимальные параметры производства кирпича: состав шихты [41]: глина 80 –

85%, гальваносток 2 – 10 %, влажность массы 10 – 20 %, песок 1 – 10 %, температура обжига 950°C. Разработана и испытана технология производства кирпича и глиняной черепицы с использованием гальваносток [42].

Технология получения глазурей с заданными свойствами на основе отходов гальванопокрытий разработана в Германии. Применение таких глазурей позволяет заметно снизить себестоимость продукции. Рекомендовано использование хрома и цинка, выделенных из концентрированных вод в виде труднорастворимых комплексных соединений, в качестве пигментов в производстве лакокрасочных покрытий [43].

Проведены испытания производства черепицы из массы с добавкой шлама после очистки гальваносток и установлено, что оптимально вводимое количество шлама составляет 2% (сухой массы), основные параметры подготовленной смеси: влажность 62%, растекаемость 79 – 82 мм, плотность 1,28 г/см³. Реологические свойства формовочной массы с добавкой гальваношлама улучшаются, время сушки черепицы сокращается на 2 – 3 ч, обжиг черепицы можно вести при температуре на 50 – 70°C ниже обычной, добавка шлама расширяет цветовую гамму керамического черепка — темно-красный цвет обожженной черепицы без налетов.

Железосодержащий осадок гальванических производств может быть с успехом использован в производстве стеновых керамических изделий. Выполняя роль плавня в сочетании с органикой, он способствует более раннему накоплению жидкой фазы и интенсификации процессов спекания и вспучивания. Введение 3 – 6 % осадка при производстве изделий дает возможность повысить предел прочности при сжатии изделий на 40 – 60 % [44]. Керамзит, изготовленный с содержанием 20 – 40 % осадка сточных вод гальванических производств, может применяться в качестве теплоизолирующего и конструктивного материала в строительстве. Экономический эффект при этом обусловлен сокращением расходов на добычу и транспортировку глины, исключением затрат на строительство и эксплуатацию по-

лигона для складирования осадка [45].

Исследована возможность использования гальваношламов с большим содержанием гидроксида железа для получения гексаферрита бария, который применяется при изготовлении строительной керамики (черепицы, кирпича, облицовочных плиток) [46]; получены положительные результаты по использованию сточных вод, представляющих суспензию гидроксидов с адсорбированными на их поверхности загрязнениями, в производстве строительной керамики [47].

Шламы гальванических производств могут быть использованы и в производстве красителей-пигментов. Шламы, образующиеся при очистке сточных вод гальванотехники, содержат разные соотношения хрома, никеля, цинка, меди, кадмия, железа и свинца. При использовании таких шламов в производстве пигментов гамма цветов узкая, темных оттенков. При отсутствии железа, хрома и никеля придает отходам темно-коричневую или зеленоватую окраску, которая сохраняется при прокаливании. Установлено, что отходы не отличаются постоянством состава, поэтому краски, изготовленные на их основе, целесообразно использовать для создания декоративных глазурованных покрытий для изделий художественно-декоративной керамики. Основные технологические операции изготовления пигментов на основе отходов гальванических производств: сушка отходов при температуре не выше 60°C, размол, прокаливание при определенной температуре и помол пигмента.

Для производства стекломозаики, стекломрамора, стеклблоков в качестве красителя могут использоваться хромсодержащие отходы, в том числе и гальванических производств, которые содержат в своем составе соли и гидроксиды. Получены прозрачные опаловые или матовые ударо-, термо- и морозостойкие изделия [43]. Практическое использование шламов гальваностоков в качестве красителей стекол сдерживается неоднородностью их состава, однако для декоративных целей они уже находят приме-

нение.

Разработаны предложения по применению шлама гальванических производств в строительных материалах, в частности, рекомендовано организовать производство асфальтобетона с добавкой до 30 % шлама взамен части песка и безобжигового крупного заполнителя на основе шламов и отходов полиэтилена. Отработана технология и выпущена опытная партия искусственного заполнителя, изучены его физико-химические свойства, оценена долговечность разработанных строительных материалов [48]. Искусственный заполнитель на основе шлама гальванических производств и отходов полиэтилена целесообразно применять в легких бетонах ограждающих конструкций и полов производственных зданий с нормальным температурно-влажностным режимом. Асфальтобетон на искусственном заполнителе целесообразно применять для верхнего слоя дорожных покрытий, особенно на наиболее нагруженных участках, а также в гидротехнических сооружениях, гидроизоляционных и кровельных покрытиях, изолирующих прокладках [49]. Шламы из сточных вод гальванических производств, выделенные оксикарбонатным способом, могут быть использованы в качестве наполнителя бетоносмеси в количестве до 1% массы цемента. При этом технологические и физико-химические качества бетона не ухудшаются [50].

Шламы гальванических производств для использования в качестве строительного материала в ландшафтном строительстве рекомендуется обезвреживать смешением с летучей золой котельных установок ТЭЦ или мусоросжигательных заводов. Связующая способность золы обеспечивает надежное затвердение смеси, аналогичное процессу схватывания и упрочнения цементных растворов. Как показали исследования, затвердевший продукт обладает низкой проницаемостью против выщелачивания, следовательно, в результате смешивания двух видов отходов получают инертный по отношению к окружающей среде материал [51]. Шлам гальваничес-

ких производств при смешивании со шлагом и портландцементом (1:1) может быть использован в качестве строительного материала.

От процесса обработки сточных вод гальванических цехов можно получать достаточно прочные отвердевшие материалы, пригодные как для захоронения, так и для практического применения. Наиболее распространен способ отверждения с использованием летучей золы и отвердителя (для кислых стоков) смеси летучей золы, извести и гипса, при этом присутствие в осадках сульфатов облегчает процесс отверждения [52]. С точки зрения вымывания тяжелых металлов и отвердевших материалов наибольшую опасность представляет цинк, кадмий и медь. Способ отверждения жидких отходов перспективен для охраны окружающей среды при условии доработки еще нерешенных технических и технологических проблем. Сотрудниками Ростовского инженерно-строительного института изучены возможности использования осадка в качестве добавок в строительную керамику, цементные растворы, асфальтобетон, гипсомраморные блоки. Введение шлама улучшает структурно-механические характеристики асфальтобетона. Кроме того, шламы могут служить хорошей пластифицирующей добавкой в строительных растворах [52].

Анализируя приведенные способы с точки зрения экологических последствий, следует отдавать предпочтение тем, где обязательным элементом является термическая обработка. Только в этом случае происходит более полная нейтрализация гидроксидов металлов, переход их в оксиды, которые не будут выщелачиваться из строительных материалов. Для того, чтобы дать оценку экологических последствий технологий рационального использования шламов сточных вод гальванических производств в качестве добавки при получении строительных материалов и керамических изделий, была проведена экологическая экспертиза с применением биотестирования [53].

Экологическими испытаниями установлено, что добавки шламов в

кладочные растворы (от 1 до 15 %) не ухудшают качество строительного материала. Однако после выдерживания в воде шлама (от 1 до 5 %) или образца кладочного раствора отмечается высокая токсичность воды. Вымывание металлов и острая токсичность наблюдаются после 5 – 10-суточной экспозиции. Шламы сточных вод, предварительно термически обработанные (прокаливание в течение 2 часов при 800°C, в тех же условиях оказались нетоксичными. Ингибирование роста не замечено в течение 60-суточной экспозиции. Установлено, что введение не более 5 % шламов не снижает прочностных характеристик бетона. Такая добавка шлама не вызывает коррозию арматурной стали в образцах железобетона.

Образцы асфальта с добавками шлама 5% отвечает требованиям ГОСТ 9122-84, и осадок может быть рекомендован для использования при изготовлении дорожных покрытий в качестве заменителя минерального порошка. Шлам в асфальте удерживается прочно, вымывание тяжелых металлов при двухмесячной экспозиции в природной воде аналитически не обнаружено, токсичность воды не выявлена ни по одному из биотестов. Следовательно, только прочное связывание шлама в битумоминеральную смесь обеспечивает его экологическую безопасность. Этот способ утилизации можно рекомендовать как отвечающий технологическим и экологическим требованиям.

Проблематикой шламов от нейтрализации сточных растворов после обработки металлических поверхностей, содержащих цветные металлы, начиная с 1978 г. занимается Институт по исследованию руд (Прага) [54]. Оценка шламов позволила сделать вывод, что они представляют собой источник получения цветных металлов. Предполагается, что, согласно предлагаемой институтом технологии, предусматривается 90-процентное извлечение отдельных цветных металлов.

Исследования по переработке шламов, в первую очередь, направлены на извлечение меди из осадков, содержащих много меди при низком со-

держании остальных цветных металлов. На основании лабораторных опытов по выщелачиванию и последующей цементации меди была разработана и прошла промышленные испытания технология микробиологического выщелачивания отвалов и цементации меди из шахтных вод. Промышленные испытания подтвердили пригодность разработанной технологии для утилизации шламов. Влажность исходных шламов составляет в среднем около 70 % по массе; шламы можно перевозить по железной дороге в открытых вагонах или самосвалами. При переработке этих шламов в ходе балансового опыта было извлечено 89,4% меди. Однако шламы с высоким содержанием меди и низким содержанием остальных ценных компонентов составляют только незначительную часть общей продукции. В связи с этим были начаты научные исследовательские работы с целью разработки технологии комплексной переработки шламов для извлечения других ценных компонентов.

В последнее время было предложено несколько способов комплексной переработки подобного сырья. В основу этих способов положен процесс перевода ценных компонентов из шламов в раствор под действием кислоты или с помощью раствора карбоната аммония. Получаемый при этом раствор отделяется от твердого осадка фильтрованием, а цветные металлы из раствора извлекаются путем применения процессов осаждения или экстракции. Исследования по переработке шламов были направлены на применение процесса кислотного выщелачивания, так как не предполагалось строить отдельное перерабатывающее предприятие. Таким предприятием является завод для гидрометаллургической переработки комплексных концентратов. На этом заводе металлы (медь, цинк, никель, кадмий, железо) переводят в раствор при выщелачивании серной кислотой с применением последующих процессов очистки и разделения для извлечения отдельных компонентов. Конечными продуктами являются электролитическая медь, электролитический цинк и цементный осадок кадмия.

Многокомпонентный концентрат в сравнении со шламами от нейтрализации представляет собой по качеству совершенно иное сырье. Принципиальным отличием является присутствие в шламах значительного количества хрома и на порядок более высокого содержания никеля. Это требует внесения изменений в очистку раствора и включения операции извлечения никеля. Присутствие кремниевой кислоты в кислотном растворе выщелачивания вызывает большие затруднения при фильтрации, к тому же экстракционное разделение цветных металлов проходит при этом весьма неудовлетворительно из-за плохого разделения фаз. Внедрение такой технологии позволило бы получать значительные количества дефицитных металлов — меди, цинка, никеля и кадмия. Предприятие, которое было бы способно перерабатывать твердый осадок после выщелачивания шлама, состоящий преимущественно из гипса и остатков цветных металлов, обладало бы технологией с минимальными негативными последствиями для окружающей среды.

Как видно, у всех существующих методов основным недостатком является невозможность извлечения металлов из сложных многокомпонентных шламов. Необходимо выбрать наиболее эффективный метод, позволяющий селективно извлекать металлы, а реагенты регенерировать и повторно использовать. Применение хеллатов экономически невыгодно, так как они очень дорогие и их нельзя регенерировать и повторно использовать. Относительно дешевыми экстрагентами являются нафтенновые кислоты, третичные монокарбоновые кислоты типа «версатик», жирные кислоты и их соли.

Однако вышеперечисленные способы обладают тем недостатком, что с их помощью невозможно удовлетворительно переработать шламы с переменным качественным и количественным составом, кроме того, они являются дорогостоящими и требуют потребления большого количества реактивов.

Подготовка гальваношламов к переработке. Гальванические шламы имеют гелеподобную структуру, содержат до 99% воды и трудно обезвоживаются. Поэтому одной из основных задач при утилизации шламов гальванического производства является их обезвоживание. С этой целью применяют вакуумное фильтрование, отжим и центрифугирование. При вакуумном фильтровании преимущественно используют барабанные фильтры различной конструкции. Предпочтительны фильтры со сходящим полотном, обеспечивающим надежный съем осадка и промывку ткани. Однако такие фильтры значительно сложнее в эксплуатации. При небольшой производительности и однородных осадках применяют фильтры с не сходящим полотном. Частота вращения барабана должна быть такой, чтобы за 4 минуты образовался слой осадка толщиной не менее 5 мм. Для большинства шламов тяжелых металлов такая толщина осадка не достигается в пределах паспортных частот вращения. Поэтому при фильтровании гидроксидных шламов следует ориентироваться на более тонкий слой (2 – 3 мм) и в качестве критерия использовать влажность получаемого кека. Производительность по обезвоженному шламу сильно зависит от свойств обводненных шламов.

Фильтр-прессы предназначены для фильтрования аморфных сжимаемых шламов, к которым относятся и гальванические шламы. Они представляют собой набор горизонтальных пластин, между которыми зигзагообразно протянута бесконечная лента из фильтрующей ткани. Фильтроцикл включает зажим пластин, фильтрование, отжим осадка диафрагмой, продувку сжатым воздухом, разжим, протяжку ленты с выгрузкой осадка и промывку ткани. Характерной особенностью фильтр-прессов является то, что при перемещении ленты с одного яруса на другой фильтрование производится поочередно то с одной, то с другой стороны ткани, что способствует ее промывке от частиц, забивающих поры. С другой стороны это не позволяет получить достаточно чистый фильтрат.

Для обезвоживания осадков гальванического производства можно использовать фильтрующие центрифуги с механическим съемом осадка. Они позволяют получить обезвоженный осадок, но их применение сдерживается ограниченным производством и сравнительно более высокой стоимостью.

Из перечисленного оборудования наибольшей удельной производительностью обладают центрифуги, но они имеют малую площадь фильтрования. На второе место по удельной производительности следует поставить вакуум-фильтры, а на третье — фильтр-прессы. Однако фильтр-прессы обладают большей абсолютной производительностью, поскольку позволяют набирать значительно большую площадь фильтрования (до 100 м² и более). Для участков небольшой производительности наиболее приемлемыми устройствами для обезвоживания шламов гальванического производства являются фильтр-прессы и вакуум-фильтры.

Вторым обязательным этапом предварительной подготовки гальваношламов является их дробление для получения однородного фракционного состава и увеличения удельной поверхности. Измельчение или разрушение кусков материала может осуществляться раскалыванием или разламыванием, раздавливанием или истиранием, ударным действием, а также комбинированием различных видов воздействий. Раскалыванием или разламыванием измельчение осуществляется действием на тело сосредоточенных нагрузок. При этом возникают местные разрушающие напряжения, которые вызывают деление тела на части. Раскалывание и разламывание по сравнению с простым раздавливанием требует меньших усилий для разрушения кусков материала, облегчает условия работы ответственных деталей измельчителей, уменьшает выход мелких фракций, дает более однородный по гранулометрическому составу продукт, и требует меньших затрат энергии на единицу обрабатываемого материала. Измельчители раскалывающего и разламывающего действия оказались особенно эффективными при

крупном и среднем измельчении.

К измельчителям, работающим на принципе раскалывания и разламывания, относятся щековые, конусные и зубовалковые дробилки. Рабочими элементами щековых дробилок являются две щеки: неподвижная и качающаяся. При сближении щек куски материала разрушаются, а при расхождении измельченный материал выпадает. Подвижная щека подвешивается на оси за верхний или нижний конец. Щековые дробилки с нижней опорой подвижной щеки изготавливают на небольшую производительность и применяют в основном для исследовательских целей.

В отличие от щековых дробилок в конусных дробилках процесс разрушения материала происходит непрерывно. Производительность конусных дробилок на единицу собственного веса выше, чем щековых. Конусные дробилки расходуют меньше энергии и не нуждаются в громоздком приводном устройстве. Однако на этом основании еще нельзя во всех случаях отдавать предпочтение конусным дробилкам, т.к. при малых производительностях щековая дробилка может оказаться выгоднее конусной. Существенным недостатком конструкции конусных дробилок среднего и мелкого дробления является наличие большого количества амортизирующих пружинных устройств и ограниченность величины сжатия пружин, в следствие чего дробилка заклинивается и забивается.

У зубовалковых дробилок рабочими органами являются посаженные на валки зубья. В двухвалковой дробилке подлежащий измельчению материал попадает между зубьями вращающихся на встречу друг другу валков и раскалывается. В дробилке с одним валком куски материала раскалываются на колосниковой решетке и частично проваливаются через нее, а частично скатываются вниз. Известны различные варианты конструктивного оформления двухвалковых зубчатых дробилок. Такие дробилки имеют ряд существенных недостатков. При односторонней амортизации дробилка оказывается неуравновешенной. Сосредоточение качающейся массы толь-

ко с одной стороны требует надежного фундамента. Введение двусторонней амортизации усложняет конструкцию и увеличивает габариты и стоимость дробилки. Зубовалковые дробилки применяют в основном для измельчения непрочных материалов.

В измельчителях раздавливающего действия основным способом измельчения является раздавливание материала между двумя рабочими поверхностями. Раздавливание материала происходит только при их сближении. Хотя в основе действия этих машин лежит один и тот же способ измельчения, в конструктивном отношении они различаются. Создание раздавливающих усилий у одних измельчителей обеспечиваются пружинами, у других — центробежными силами. К этому типу относятся гладковалковые дробилки, а также роliko-кольцевые вертикальные и горизонтальные мельницы. Гладковалковые дробилки требуют усиленного фундамента и их можно устанавливать только на нижних этажах. Дробилка с амортизирующим устройством более сложна и дорога, хотя и более надежна в эксплуатации. В гладковалковых дробилках так же как и в зубовалковых может произойти перекос валков в связи с неравномерной затяжкой пружин.

Для измельчения применяются также вертикальные и горизонтальные роliko-кольцевые мельницы. Их обычно устанавливают в замкнутом цикле с сепаратором, что позволяет подавать крупный материал на доизмельчение, а целевой продукт направлять по назначению. К измельчителям истирающе-раздавливающего действия относятся машины, где прямое раздавливание комбинируется с истиранием. В измельчителях ударного действия измельчение материала производится за счет ударных нагрузок. Эти нагрузки могут возникать при падении измельчающих тел на материал, столкновении материала с неподвижной поверхностью, столкновении материала и измельчающих тел в полете, столкновении в полете самих измельчающихся частиц друг с другом. К измельчителям ударного действия относятся молотковые, центробежные, центробежно-шаровые, барабанные

и струйные измельчители. Из всех известных машин для тонкого измельчения материалов в многотоннажных производствах основными являются барабанные мельницы. Рабочие элементы этих машин — защищенный бронированными плитами барабан и загруженные в него дробящие или мелющие тела — шары, стержни, диски и т.п. В измельчителях ударно-истирающего действия измельчение материала производится ударными или истирающими нагрузками. Это достигается либо за счет удара со скольжением тела по измельчаемому материалу, либо вследствие удара с некоторым поворотом дробящего тела относительно какой-либо оси. Ударно-истирающий способ измельчения материала реализуется в вибрационных, планетарных и гироскопических измельчителях-мельницах.

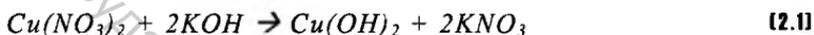
В Республике Беларусь разработкой и производством размольного оборудования занимаются Могилевский технологический институт, Могилевский машиностроительный институт, научно-технический кооператив "Млын" (г. Могилев), НПО "Центр" (г. Минск), НИИ Механики АНТК «Сосны» (г. Минск). Эти предприятия выпускают лабораторные мельницы для тонкого и сверхтонкого помола ("Млын" М1 – М6), промышленные мельницы циклического действия ("Млын" М7 – М10), промышленные мельницы непрерывного действия ("Млын" М11 – М18), вихревые струйные мельницы для получения тонких порошков, а также промышленные дробилки, смесители и смесители-диспергаторы. НПО «Центр» разрабатывает и выпускает высокоэффективное оборудование центробежного типа для размола и классификации твердых промышленных и металлосодержащих отходов любой крупности, твердости и химического состава. Размер частиц на выходе таких мельниц — до 80 мкм. Необходимая степень измельчения отходов, т.е. размер частиц на выходе измельчителя определяется, в первую очередь, требованиями, предъявляемыми следующей стадией переработки отходов. Типовое значение размеров частиц на выходе традиционных измельчителей находится в пределах 1...20 мм.

ГЛАВА 2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ГАЛЬВАНООТХОДОВ

В этой главе описан комплекс разработанных авторами технологий по осаждению меди из растворов реагентным методом, основанным на цементации.

2.1. ПЕРЕРАБОТКА ИСТОЩЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Переработка нитратных растворов. Исходя из анализа отходов меднения завода "Электроизмеритель", которые содержат нитрат-ионы, целесообразно осаждать медь в виде гидроксида и использовать для этой цели раствор едкого калия:



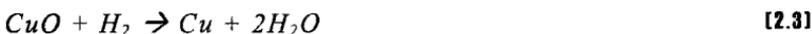
Произведение растворимости гидроксида меди (II): $\text{Pr} = 5,6 \cdot 10^{-20}$. Осадок отделяется центрифугированием, а оставшийся раствор выпаривается и получается кристаллический нитрат калия.

Для осаждения гидроксида меди используется 40%-ый раствор щелочи, что позволяет избежать значительного увеличения объема раствора. Для полного протекания реакции и выделения из раствора практически всех ионов меди щелочь берется в избытке от стехиометрически рассчитанного количества. Проведенные экспериментальные исследования показали, что для полного осаждения меди из одного литра раствора необходимо добавить к нему 1,5 литра 40%-го раствора KOH, что позволяет получить 96,7 грамма гидроксида меди. А остаточная концентрация ионов Cu^{2+} в растворе составит $5 \cdot 10^{-5}$ г/л, что не превышает ПДК.

Выделение металлической меди из гидроксида меди (II) осуществляется термическим разложением при температуре 145°C по схеме:



В результате получается оксид меди, который на второй стадии восстанавливается до металла:



Исследования показали, что оба процесса можно объединить в одну стадию. В результате разработана одностадийная технология получения металлической меди, заключающаяся в одновременном разложении гидроксида в водородной печи:



Аналогично можно перерабатывать и сульфатные отходы. Но, учитывая то, что кроме основного продукта желательно получить по экологически чистым технологиям и побочные продукты, был разработан новый технологический процесс извлечения меди. Принципиальная схема переработки нитратных отходов и отработанных травильных растворов приведена на Рис. 2.1.

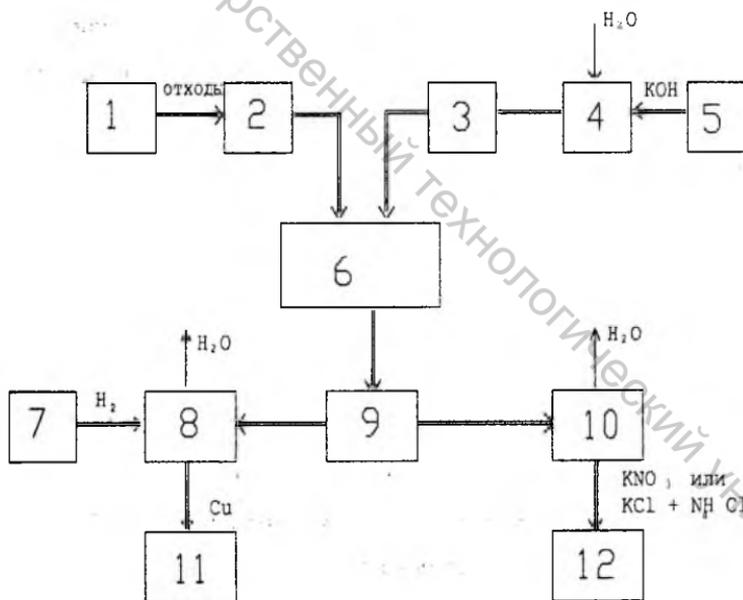


Рис. 2.1. Схема переработки нитратных отходов

1 — гальваническая ванна; 2 — емкость для слива отходов; 3 — дозатор; 4 — растворный бак; 5 — емкость для хранения реагента; 6 — реактор; 7 — водородный генератор; 8 — печь; 9 — центрифуга; 10 — испаритель; 11 — емкость для меди; 12 — емкость для побочного продукта.

Переработка сульфатных растворов. Из сульфатных растворов медь целесообразно извлекать методом цементации. В результате экспериментов в качестве металла-осадителя было выбрано порошковое железо. Выбор обусловлен, во-первых, широкой распространенностью и низкой стоимостью железа, по сравнению с другими металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений левее меди. Во-вторых, побочным продуктом процесса осаждения является железный купорос, который широко применяется в промышленности и сельском хозяйстве. Процесс осаждения меди проводится по схеме:



Осадок железа отделяется цементированием, в растворе остается сульфат железа. После выпаривания раствора получается кристаллический железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Железо берется с незначительным избытком — на 1 л раствора добавляли 33 грамма железа. В результате образуется 36,5 грамм меди. Однако, из-за избытка железа, медь сильно загрязнена им. Поэтому необходима магнитная сепарация осадка. Схема переработки сульфатных медьсодержащих отходов приведена на Рис. 2.2.

Переработка травильных растворов. Анализ отработанных травильных растворов показал, что в их составе присутствуют ионы аммония и хлорид-ионы, как и в цинксодержащих отходах. Исходя из этого были проведены экспериментальные исследования, направленные на получение кроме металлической меди еще и побочных продуктов, используемых в народном хозяйстве. В результате удалось получить твердый осадок, содержащий азот и калий, который может быть использован в качестве комплексного удобрения. Методику осаждения выбрали такую же, как и для нитратных отходов, то есть осаждение гидроксида с помощью КОН. Присутствие ионов NH_4^+ заставило использовать для осаждения менее концентрированный раствор щелочи (20%), чтобы избежать выделения газообразного аммиака в атмосферу.

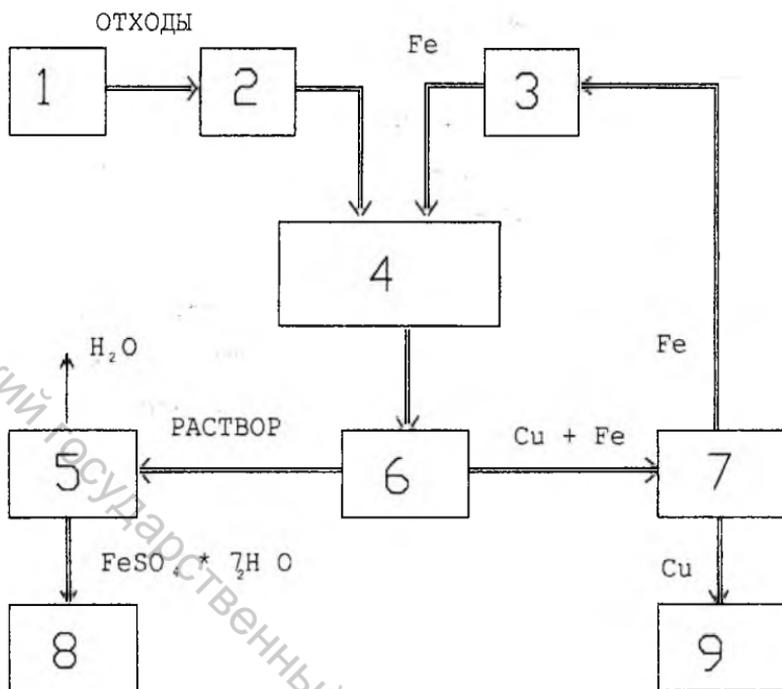


Рис. 2.2. Схема переработки сульфатных отходов

1 — гальваническая ванна; 2 — емкость для слива отходов; 3 — емкость для хранения железа; 4 — реактор; 5 — испаритель; 6 — центрифуга; 7 — магнитный сепаратор; 8 — емкость для побочного продукта; 9 — емкость для меди.

2.2. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В лабораторных условиях был проведен ряд экспериментов, направленных на выявление оптимальных параметров проводимых процессов, позволяющих получить максимальный выход меди и при этом до минимума сократить затраты на реагент-осадитель. Требуется разработать технологию, которая позволяет наиболее полно извлекать ионы меди из отходов гальванических производств. В то же время важное значение имеет скорость осаждения и изменения объема реакционной смеси, который не должен значительно увеличиваться.

Исследовалась зависимость изменения массы образующегося в 10 мл жидких отходов, содержащих 160 г/л ионов Cu^{2+} за время равное 5 минутам, осадка гидроксида меди (II) при добавлении объема, равного 35 мл, растворов гидроксида натрия с различными концентрациями. Добавление проводилось при постоянном перемешивании. Через 5 минут раствор фильтровался. Затем осадок высушивался на воздухе в течении 4-х часов при комнатной температуре, отделялся на фильтре и взвешивался на аналитических весах. Для раствора каждой концентрации проводилось по 5 параллельных измерений, после чего результаты статистически обрабатывались и представлялись в виде:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{St}{\sqrt{n}}, \quad (2.6)$$

где \bar{x} — среднее значение, подсчитанное после проверки результатов по Q-критерию; t — коэффициент нормированных отклонений, взятый при доверительной вероятности $P = 0.95$; S — стандартное отклонение; n — число измерений.

Исходя из результатов опытов (Таблица 2.1) было проведено математическое моделирование и оптимизация процесса осаждения гидроксида меди. В качестве варьируемых факторов процесса осаждения взята концентрация C_{NaOH} в г/л (обозначена x_1). В качестве критерия оптимизации — масса осадка $m_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$ в граммах.

На стадии предварительного эксперимента выделена зона, определяющая положение нулевой точки и возможного варьирования фактора. Исходя из этого, составлена таблица варьирования фактора (Таблица 2.2) и матрица планирования полного однофакторного эксперимента (Таблица 2.3). Измерялась зависимость массы осадка от концентрации реагента при следующих условиях: $V_{\text{NaOH}}=35$ мл, $\text{C}_{\text{Cu(II)}}=160$ г/л, $V_{\text{р-ра Cu(II)}}=10$ мл, $T_{\text{осажд}}=5$ мин.

Реализация матрицы планирования и оптимизация выполнены по разработанной программе на ЭВМ. Математическая модель линейна:

$$f = b_0 + b_1 x_1,$$

[2.7]

где b_0 — свободный член; b_1 — коэффициент фактора.

Таблица 2.1

Статистическая обработка результатов экспериментов

Концентрация NaOH	Масса осадка, г					Среднее значение	Стандартное отклонение	Доверительные границы
	№ опыта							
	1	2	3	4	5			
г/л							S	t*S/√n, г
5	0.0436	0.0442	0.0454	0.0448	0.0440	0.0444	$7.07 \cdot 10^{-4}$	$8.79 \cdot 10^{-4}$
10	0.1010	0.1122	0.0991	0.0984	0.1076	0.1037	$5.99 \cdot 10^{-3}$	$7.46 \cdot 10^{-3}$
15	0.1524	0.1496	0.1518	0.1480	0.1502	0.1504	$1.76 \cdot 10^{-3}$	$2.36 \cdot 10^{-3}$
20	0.2320	0.2351	0.2360	0.2296	0.2334	0.2332	$2.54 \cdot 10^{-3}$	$3.16 \cdot 10^{-3}$
25	0.3280	0.3296	0.3319	0.3328	0.3274	0.3299	$2.36 \cdot 10^{-3}$	$2.93 \cdot 10^{-3}$
30	0.4110	0.4136	0.4091	0.4124	0.4082	0.4109	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$2.78 \cdot 10^{-3}$
35	0.5211	0.5174	0.5165	0.5197	0.5228	0.5195	$2.59 \cdot 10^{-3}$	$3.22 \cdot 10^{-3}$
40	0.6114	0.6085	0.6133	0.6124	0.6079	0.6107	$2.39 \cdot 10^{-3}$	$2.97 \cdot 10^{-3}$
45	0.7212	0.7236	0.7189	0.7221	0.7192	0.7210	$1.98 \cdot 10^{-3}$	$2.46 \cdot 10^{-3}$
50	0.8312	0.8324	0.8341	0.8296	0.8333	0.8321	$1.77 \cdot 10^{-3}$	$2.38 \cdot 10^{-3}$
55	0.9614	0.9581	0.9569	0.9621	0.9574	0.9592	$2.40 \cdot 10^{-3}$	$2.98 \cdot 10^{-3}$
60	1.0961	1.0951	1.0948	1.0956	1.0944	1.0956	$3.71 \cdot 10^{-3}$	$4.61 \cdot 10^{-3}$
65	1.2194	1.2185	1.2236	1.2212	1.2221	1.2210	$2.05 \cdot 10^{-3}$	$2.55 \cdot 10^{-3}$
70	1.3994	1.4031	1.3976	1.4013	1.4007	1.4000	$2.06 \cdot 10^{-3}$	$2.56 \cdot 10^{-3}$
75	1.5108	1.5076	1.5122	1.5085	1.5091	1.5096	$1.85 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-3}$
80	1.5996	1.5966	1.5942	1.5951	1.5938	1.5957	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$2.44 \cdot 10^{-3}$
85	1.5870	1.5844	1.5882	1.5837	1.5854	1.5857	$1.85 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-3}$
90	1.5761	1.5727	1.5780	1.5778	1.5783	1.5765	$2.33 \cdot 10^{-3}$	$2.90 \cdot 10^{-3}$

В результате реализации этой матрицы были определены коэффициенты регрессии, которые являются значимыми по критерию Фишера и адекватными по критерию Стьюдента [55]: $b_0=1.41$; $b_1=0.098$.

Исходя из этих коэффициентов получили математическую модель:

$$f = 1.41 + 0.098x_1$$

(2.8)

Таблица 2.2

Значения фактора оптимизации и интервала варьирования

Фактор	Размерность	Обозначение	Уровни варьирования				
			- 2	- 1	0	+ 1	+ 2
концентрация NaOH	г/л	x_1	60	65	70	75	80

Таблица 2.3

Матрица планирования однофакторного эксперимента

№ п/п	Факторы		Среднее значение критерия оптимизации
	x_0	x_1	
			\hat{y}
1	+	- 2	1.0956
2	+	- 1	1.2210
3	+	+ 1	1.5096
4	+	+ 2	1.5957

где y — расчетное значение критерия оптимизации.

Оптимизация математической модели выполнялась при следующих условиях и ограничениях: $-2 \leq x_1 \leq 2$, $y \Rightarrow \max$. Оптимальное значение $\hat{y} = 1.606$ г имеет, когда $x_1 = +2$ при $P = 0.95$. По таблице 1.6 находим концентрацию NaOH, соответствующую уровню варьирования +2: $C_{\text{NaOH}} = 80$ г/л. Максимальное экспериментальное значение $y_{\text{экс}} = 1.5957$ г. Относительная ошибка O_o найдена из соотношения

$$O_o = \frac{f_{\text{max}} - y_{\text{экс}}}{y_{\text{экс}}} 100\% \quad (2.9)$$

Относительная ошибка $O_o = 0.64\%$. Таким образом установлено, что для полного осаждения меди из растворов, в которых концентрация $C_{\text{Cu}^{2+}} = 150 - 170$ г/л, рекомендуется использовать растворы NaOH с концентрацией 75 – 85 г/л. Обязателен контроль pH в интервале 8 – 10.

2.3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

Переработка шламовых отходов может производиться по нескольким схемам, в зависимости от того, какие химические элементы и композиции необходимо получить для дальнейшего использования. Масс-спектрометрический анализ состава шламовых отходов после стадии их окисления кислородом воздуха при определенных дополнительных условиях показывает, что концентрация в них кислорода возрастает по сравнению с исходной почти в два раза. В некоторой степени это касается соединений магния, калия, натрия и других щелочных и щелочноземельных металлов, входящих в состав имеющихся на предприятии шламовых отходов. Учитывая способность оксидных соединений растворяться в горячей воде, под ее действием на шламовые отходы после стадии окисления кальций и щелочные металлы переходят в соответствующие гидроксиды и в виде водного раствора выводятся из отходов. В результате этого процесса концентрация соединений меди, железа, алюминия и других в твердом остатке возрастает (Таблица 2.4).

Таблица 2.4

Состав шлама после выделения кальция водой

Элемент	Концентрация, атомных %
Cu	29.62
O	23.96
Fe	12.69
Si	11.74
Al	1.11
Zn	0.58
Sn	1.17
Cr	0.58
Mn	0.27
На долю остальных компонентов приходится около 8 %	

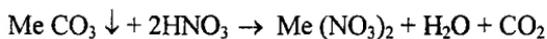
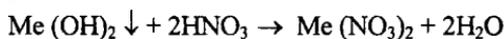
Полученный твердый осадок после вывода кальция уже может быть использован для производства катализаторов, фрикционных и антифрикционных изделий, но сначала целесообразно выделить из него медь и железо. Соединения железа (в оксидной форме) извлекаются из осадка маг-

нитной сепарацией, затем восстанавливаются в токе водорода при определенных условиях и получается относительно чистое (98 %) железо в виде порошка. После выделения соединений железа компоненты осадка восстанавливаются в проточной водородной печи до металлов. Восстановленная медьсодержащая композиция содержит от 40 до 60 % меди, в зависимости от способа выделения.

Нейтрализация кислого раствора солей элементов после выделения меди позволяет получить в виде твердого осадка соединения цинка, алюминия, олова, хрома и других. Этот осадок можно использовать для производства фрикционных, композиционных, конструкционных и иных материалов, а также катализаторов, варьируя состав осадков добавкой выделенных металлических порошков меди и железа. На стадии сушки, разложения и окисления шламовых отходов выделяющиеся CO_x , NO_x , SO_x должны улавливаться. Для этого можно использовать процесс абсорбции водой в насадочной колонне с фарфоровыми кольцами Рашига.

Карбонатные и гидроксидные гальваношламы могут быть растворены различными кислотами. Экспериментальные исследования проводились с использованием 20%-ой азотной кислоты, 20%-ой серной кислоты и 20%-ой соляной кислоты.

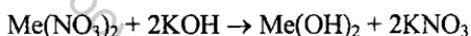
Нитратный метод переработки гальваношламов. Под действием азотной кислоты карбонаты и гидроксиды металлов переходят в раствор вместе с нитрат-ионами:



Самой сложной задачей является выделение из полученного раствора отдельных металлов или их композиций, которые могут быть пригодны для конкретного целевого использования. Для решения этой задачи необходимо использовать методы разделения, наиболее распространенные из

которых заключаются в том, чтобы перевести отдельные компоненты в другую фазу — твердую, жидкую или газообразную. Так как в случае растворения гальваношлама образуется жидкая фаза, то отдельные компоненты целесообразно переводить в нерастворимое состояние, получая соединения, пригодные для дальнейшей переработки или целевого использования.

Изменяя pH раствора, можно проводить раздельное осаждение гидроксидов различных металлов. Гидроксиды металлов осаждали 40-% раствором гидроксида калия:



В 100 мл 20%-ой азотной кислоты растворили 10 грамм гальваношлама, содержащего 5,6% железа, 26,5% кальция, 18,2% меди, 1,9% никеля, 2,3% цинка. Содержание остальных компонентов менее 1%, что делает нецелесообразным их выделение в виде отдельных компонентов. Раствор щелочи добавлялся небольшими порциями при постоянном контроле за pH среды (Таблица 2.5).

Таблица 2.5

Зависимость массы осадка от pH раствора

pH р-ра	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5
m ос, г	0,1	0,18	0,26	0,37	0,45	0,54	0,67	0,76	1,32	1,96	2,75	3,56

При достижении pH = 7,9 целесообразно добавить в раствор при постоянном перемешивании оксалат-ионы в виде 40-процентного раствора оксалата калия. В результате образуется труднорастворимый осадок оксалата кальция: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$. Чтобы определить необходимое для полного осаждения кальция количество оксалата калия, исследовалась зависимость массы образующегося осадка от объема добавляемого раствора реагента-осадителя (Таблица 2.6, Рис. 2.3). Видно, что при добавлении 30 мл 40-% раствора оксалата калия масса осадка окса-

лата кальция достигает предельного значения и больше не увеличивается. Осадок отделялся центрифугированием, высушивался на воздухе и может быть использован в качестве целевого продукта. В оставшемся растворе практически не остается ионов кальция.

Таблица 2.6

Зависимость массы осадка от объема осадителя

$V_{p-ра}$, мл	5	10	15	20	25	30	35
$M_{ос}$, г	1,421	2,934	4,467	5,981	7,582	8,183	8,184

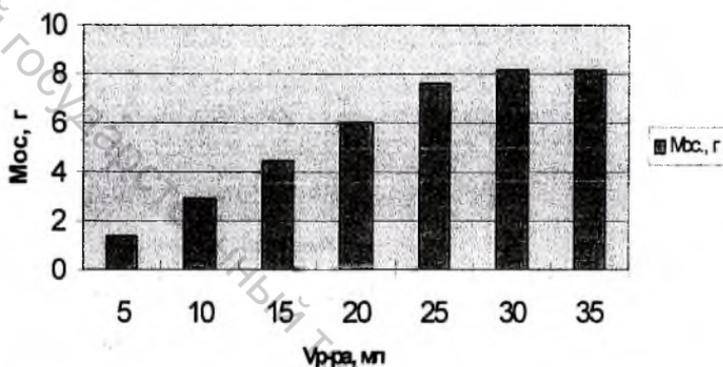
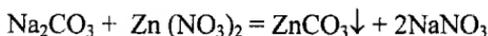
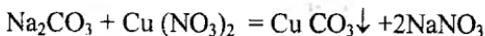
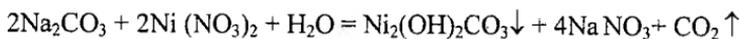


Рис. 2.3. Зависимость массы осадка от объема раствора оксалата калия

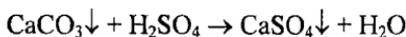
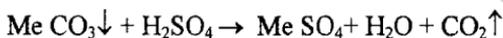
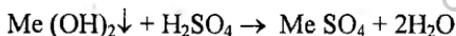
Карбонатный метод переработки гальваношламов. Исследован также карбонатный метод осаждения металлов из водных растворов. Нет принципиальной разницы в том, какой растворимый в воде карбонат используется в качестве реагента-осадителя — натрия, калия или аммония. Но с экономической точки зрения предпочтение следует отдавать более дешевому карбонату натрия. Для осаждения меди, цинка и никеля из нитратного раствора использовали в качестве реагента-осадителя 40%-ный раствор карбоната натрия Na_2CO_3 . Под действием раствора реагента-осадителя образуются малорастворимые карбонаты меди и цинка, основной карбонат никеля, в соответствии со следующими уравнениями химических реакций:





Осаждение карбонатов происходит при более низких значениях pH, чем осаждение соответствующих гидроксидов металлов, что позволяет при правильно выбранных условиях полностью осаждать металлы при значительной экономии реагентов. Образующийся в результате описанных выше реакций углекислый газ способствует флотации частиц основных карбонатов, что позволяет получать мелкокристаллические компактные осадки. Карбонатный метод осаждения под действием Na_2CO_3 позволил практически полностью осадить из раствора ионы меди, никеля и цинка. Из смеси карбонатов и гидрокарбонатов можно получить композицию соответствующих металлов в виде порошков.

Сульфатный метод переработки отходов. Под действием 20%-го раствора серной кислоты предварительно высушенные и измельченные образцы гальваношлама растворяются не полностью, так как наряду с растворимыми сульфатами образуется и малорастворимый сульфат кальция:



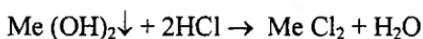
Для проведения экспериментальных исследований в 100 мл 20%-ой серной кислоты растворили 10 грамм гальваношлама, содержащего 5,6 % железа, 26,5 % кальция, 18,2% меди, 1,9 % никеля и 2,3 % цинка. Осадок сульфата кальция отделялся сразу же центрифугированием, чтобы предотвратить частичное его растворение, и высушивался на воздухе. Оставшийся сульфатный раствор перерабатывался аналогично нитратному и хлоридному. Путем добавления раствора гидроксида натрия при строгом контроле pH от 4 до 8 осаждался гидроксид железа, который отделялся центрифугированием и высушивался на воздухе. Затем путем карбонатного осажде-

ния извлекались ионы меди, цинка и никеля под действием раствора карбоната натрия. Из смеси карбонатов меди, цинка и гидрокарбоната никеля путем разложения и восстановления в проточной водородной печи получили полиметаллическую композицию.

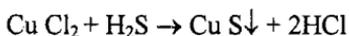
Таким образом, используя различные кислоты для растворения гальваношламов, были получены в качестве отдельных целевых продуктов гидроксид железа, сульфид меди, оксалат кальция, сульфат кальция, полиметаллические порошки и, в качестве побочных продуктов, нетоксичные растворы солей щелочных металлов, которые могут использоваться в качестве добавок в бетоны, улучшая их эксплуатационные свойства.

Следует отметить, что проведенные исследования показали возможность переработки предложенными методами гальваношламов различного состава. Но в зависимости от состава гальваношлама конкретного предприятия будут получаться полиметаллические порошки различного состава.

Хлоридный метод переработки шламов. Под действием 20 %-ой соляной кислоты предварительно высушенные и измельченные образцы гальваношлама растворяются, так как из нерастворимых карбонатов и гидроксидов металлов образуются растворимые хлориды:

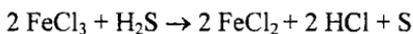


Для проведения экспериментальных исследований в 100 мл 20 %-ой соляной кислоты растворили 10 грамм гальваношлама, содержащего 5,6 % железа, 26,5 % кальция, 18,2% меди, 1,9 % никеля и 2,3 % цинка. Образовавшийся раствор имеет хлороводородную среду, что позволяет применить для его разделения сульфидный метод. Под действием сероводорода из раствора осаждается черный сульфид меди:



Образовавшийся осадок отделяется центрифугированием и просуши-

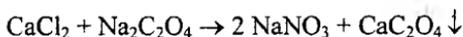
вается на воздухе. Черный мелкодисперсный порошок сульфида меди может использоваться в качестве пигмента. В оставшемся фильтрате практически не остается ионов меди. Однако одновременно с сульфидом меди образуется мелкодисперсная сера в результате протекания реакции восстановления железа (III):



Протекания этой химической реакции приводит к увеличению расхода сероводорода и загрязнению серой порошка сульфида меди. Одновременно часть ионов железа (III) переходит в железо (II), что затрудняет последующее разделение. Таким образом, сероводородный метод не позволяет выделить из хлоридного раствора отдельные компоненты, пригодные для вторичного использования без дополнительной очистки.

Дальнейшее разделение хлоридного раствора проводилось путем изменения pH. При проведении работы с нитратным раствором было определено, что постепенное добавление раствора гидроксида калия и доведение pH раствора до 8 позволяет практически полностью выделить в осадок ионы железа. Так как принципиальной разницы в свойствах гидроксидов калия и натрия нет, то для проведения осаждения из хлоридного раствора использовали 40 %-ый раствор NaOH.

Как и в нитратном процессе, практически все железо было переведено в твердую фазу в виде гидроксида, при строгом соблюдении pH раствора в интервале 4 – 8. Осадок отделялся центрифугированием и высушивался на воздухе. В оставшемся растворе практически не осталось ионов меди и железа. При достижении pH = 7,9 в раствор добавляли при постоянном перемешивании оксалат-ионы в виде 40-процентного раствора оксалата натрия. В результате образовывался труднорастворимый осадок оксалата кальция:



Осадок отделялся центрифугированием и высушивался на воздухе. Количество необходимого для полного осаждения кальция оксалата натрия определялось путем изучения зависимости массы образующегося осадка от объема добавляемого раствора реагента-осадителя. К оставшемуся после отделения меди и железа хлоридному раствору порционно добавляли 40 % раствор оксалата натрия. Таблица 2.7 и Рис. 2.4 иллюстрируют полученные результаты.

Видно, что для полного осаждения всех ионов кальция достаточно добавить 21 – 22 мл 40% раствора оксалата натрия. Сравнив полученную величину с количеством раствора оксалата калия, который использовался в нитратном методе, получим экономию реагента-осадителя в 1,5 раза. Поэтому для осаждения ионов кальция экономически более выгодно использовать раствор оксалата натрия. Для извлечения из хлоридного раствора оставшихся в фильтрате ионов цинка и никеля использовали карбонат натрия. Под действием раствора реагента-осадителя на хлоридный раствор образуются, как и при действии на нитратный раствор, малорастворимые карбонат цинка и основной карбонат никеля, в соответствии со следующими уравнениями химических реакций: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnCl}_2 = \text{ZnCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$, $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\downarrow + 4\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow$

Осадок отделялся центрифугированием и высушивался на воздухе. Оставшийся фильтрат не содержит в своем составе токсичных компонентов и может использоваться в качестве добавок в бетоны. Из смеси карбоната цинка и основного карбоната никеля путем разложения и восстановления получается биметаллическая цинково-никелевая композиция, которая содержит 45 % Ni, и 55% Zn.

Таблица 2.7

Зависимость массы осадка от объема раствора оксалата натрия

Вр-ра, мл	5	10	15	20	25	30
Мос., г	1,871	3,793	5,692	7,591	8,182	8,183

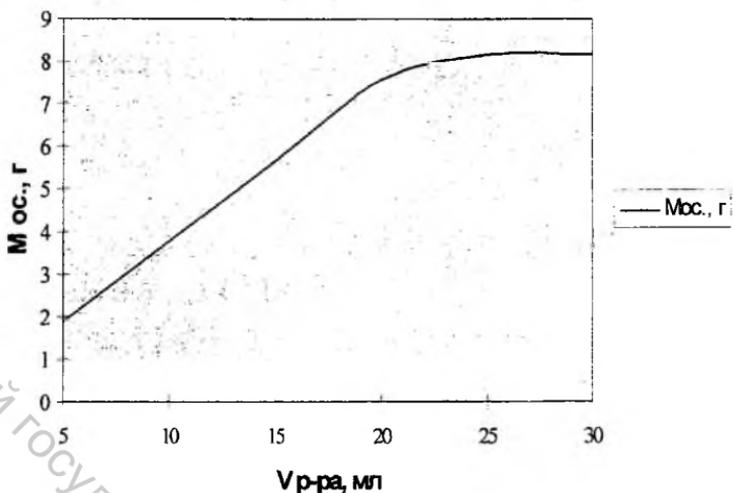
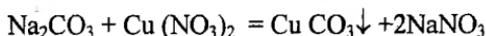
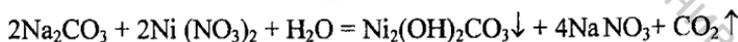
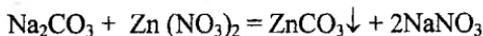


Рис. 2.4. Зависимость массы осадка от объема раствора оксалата натрия

2.4. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

В лабораторных условиях был проведен ряд экспериментов, направленных на выявление оптимальных параметров осаждения, позволяющих получить максимальный выход карбонатов никеля и меди с наибольшей скоростью. К 10 мл нитратного раствора, содержащего 16,5 г/л меди, 1,7 г/л никеля и 2,0 г/л цинка добавлялось стехиометрически рассчитанное исходя из уравнений реакций:



количество раствора карбоната натрия с различной концентрацией при постоянном перемешивании. Через 5 минут раствор фильтровался. Затем осадок высушивался на воздухе в течении 4-х часов при комнатной температуре, после этого отделялся от фильтра и взвешивался на аналитических весах. Для раствора каждой концентрации проводилось по 5 параллельных

измерений, после чего результаты статистически обрабатывались и определялись доверительные границы. Результаты представлялись в виде:

$$\mu = x_{cp} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}} \quad (2.10)$$

где x_{cp} — среднее значение, подсчитанное после проверки результатов по Q-критерию; t — коэффициент нормированных отклонений, взятый при доверительной вероятности $P = 0.95$; S — стандартное отклонение; n — число измерений.

В результате установлено, что наибольшая масса осадка (максимальная степень извлечения меди, никеля и цинка) наблюдается при концентрации раствора реагента-осадителя 40 – 100 г/л. Чтобы определить, какую именно концентрацию Na_2CO_3 целесообразнее использовать для более полного осаждения металлов при наименьших затратах, было проведено математическое моделирование и оптимизация процесса осаждения ионов никеля из модельного раствора. При исследовании процесса осаждения никеля из водного раствора приняты обозначения: концентрация карбоната Na_2CO_3 , в г/л — X_1 ; объем раствора Na_2CO_3 в мл — X_2 . В качестве критерия оптимизации принимаем массу образующегося карбонатного осадка, в г. Осаждение проводилось в течении 5 минут при постоянном перемешивании. Концентрация реагента-осадителя Na_2CO_3 изменялась от 40 г/л до 100 г/л, а объем приливаемого раствора изменялся в интервале от 20 мл до 50 мл. Определяемой величиной являлась масса осадка карбонатов меди, никеля и цинка. Все измерения повторялись по пять раз. На основании экспериментов с помощью программного пакета «STATISTICA for WINDOWS» была рассчитана регрессионная модель и проведена графическая интерпретация данных. Результаты расчетов представлены на Рис. 2.5 – Рис. 2.6 в виде поверхности отклика и ее проекции на плоскость. Исходя из этих данных, составили матрицу планирования полного двухфакторного эксперимента (Таблица 2.8) и таблицу варьирования факторов (Таблица 2.9). В ре-

в результате реализации матрицы планирования двухфакторного эксперимента получена полиномиальная математическая модель вида:

$$y = 1.75595 + 0.121625X_1 + 0.095875X_2 - 0.095175X_1X_2$$

Коэффициенты регрессии имеют следующие значения: $b_0 = 1.75595$; $b_1 = 0.121625$; $b_2 = 0.095875$; $b_{12} = -0.095175$ и являются значимыми с 95 %-ной доверительной вероятностью и адекватными по критерию Фишера.

Таблица 2.8

Матрица планирования полного двухфакторного эксперимента

№	X1	X2	y
1	-1	-1	1.7336
2	1	-1	1.7792
3	-1	1	1.7955
4	1	1	1.7960
5	0	0	1.7926
6	0	0	1.7924

Таблица 2.9

Уровни варьирования факторов

№	Наименование фактора	Единица измерения	Обозначение фактора	Интервал варьирования		
				- 1	0	+ 1
1	Концентрация	г/л	X1	60	70	80
2	Объем	мл	X2	30	35	40

Проекция поверхности отклика по результатам полного двухфакторного эксперимента представлена на Рис. 2.7. Исходя из стехиометрических коэффициентов уравнений химических реакций осаждения ионов меди, никеля и цинка, максимальное значение массы осадка составляет 1,8 грамма. По изолиниям видно, что оптимальные значения варьируемых факторов X_1 и X_2 лежат в интервале от +0,3 до +0,5. Это соответствует оптимальной величине критерия оптимизации при минимальных значениях обоих факторов. В результате получены оптимальные значения в кодированном выражении: $X_1 = 0,3 - 0,5$; $X_2 = 0,3 - 0,5$; что соответствует концентрации $C_{Na_2CO_3} = 75$ г/л и объему раствора реагента-осадителя $V_{Na_2CO_3} = 38$ мл.

Поверхность отклика по результатам эксперимента

$$z = 0.828 + 0.009 \cdot x + 0.009 \cdot y$$

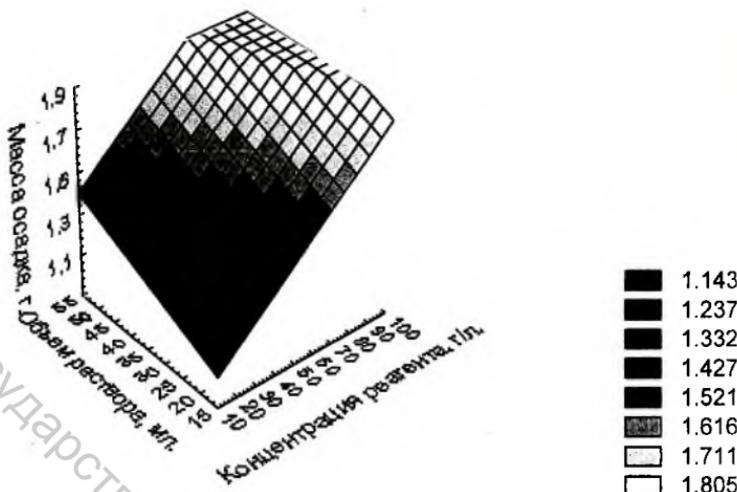


Рис. 2.5. Поверхность отклика, полученная на основе эксперимента

Проекция поверхности отклика по данным эксперимента

$$z = -0.399 + 0.042 \cdot x + 0.033 \cdot y$$

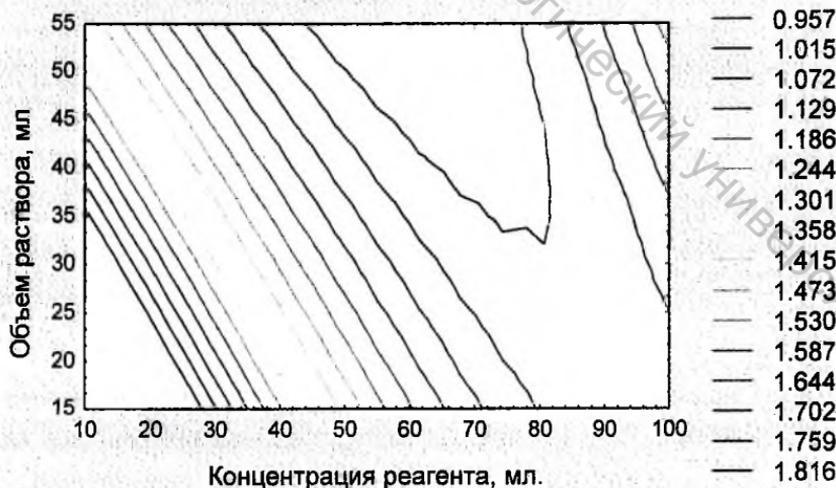


Рис. 2.6. Проекция поверхности отклика

Проекция поверхности отклика
 полного двухфакторного эксперимента
 Mean = 1.70137 Sigma = .167994 Intercept = 1.75595

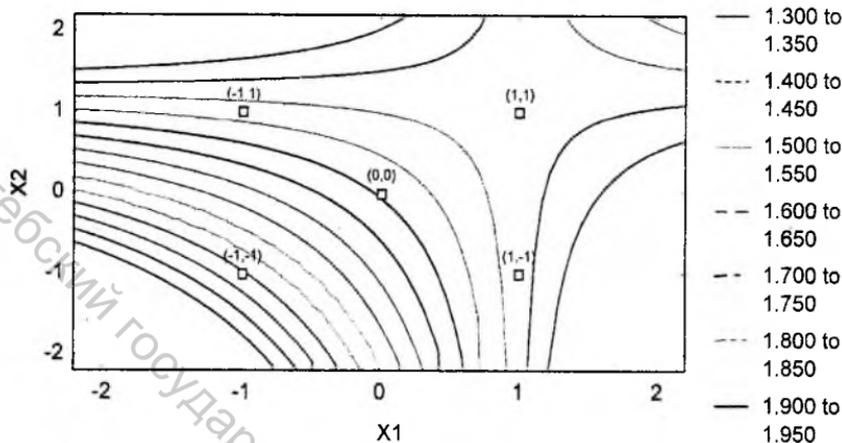
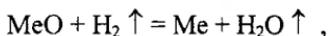


Рис. 2.7. Проекция поверхности отклика

Таким образом, для наиболее полного совместного извлечения меди, никеля и цинка из водных растворов с минимальными затратами реагента-осадителя целесообразно использовать раствор карбоната натрия с концентрацией 75 г/л.

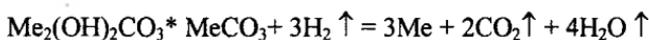
2.5. ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНО-НИКЕЛЕВО-ЦИНКОВОГО ПОРОШКА

Металлические порошки могут быть получены из карбонатов и гидроксикарбонатов путем последовательного или одновременного проведения двух процессов. Необходимо провести разложение и получить оксиды металлов, а затем восстановить их до металлов. Эти процессы протекают по следующим реакциям:



где Me — Cu, Zn или Ni.

Оба вышеприведенных процесса весьма энергоемки, поэтому целесообразно их объединение. Для проведения объединенных процессов использовалась водородная печь. В этом случае процесс можно представить схемой:



Основное влияние на протекание всех процессов в водородной печи, а также на дисперсность образующихся порошков, оказывает состав газовой атмосферы в печи, порядок подачи и давление газа-восстановителя. В результате проведенных исследований была разработана следующая последовательность проведения процесса. Вначале проводят нагревание до необходимой для разложения гидроксокарбоната никеля и карбонатов меди и цинка температуры при подаче в печь аргона. Аргон создает взрывобезопасную инертную среду и он дешевле водорода. После завершения разложения к аргону добавляется водород и проводится восстановление металлов.

Эмпирическим путем было определено, что разложение гидроксокарбонатов и карбонатов можно считать законченным через 50 минут после начала проведения процесса. Установлено также, что оптимальным можно считать соотношение аргона к водороду 3:1. При большем содержании водорода в смеси скорость восстановления практически не увеличивается, а стоимость процесса возрастает. Меньшее содержание водорода приводит к увеличению времени восстановления и энергоемкость процесса. Время восстановления при таких условиях составляет 4 – 4,5 часа при температуре 400°C.

Таким образом был получен полиметаллический композиционный материал, содержащий 81,2 % меди, 8,5 % никеля и 10,3 % цинка. Оставшийся после выделения всех тяжелых металлов фильтрат не представляет экологической опасности и может быть использован в качестве добавки при изготовлении железобетонных изделий.

ГЛАВА 3. СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПОРОШКОВ

3.1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав полученного порошка определен методом лазерной масс-спектропии вторичных ионов по стандартной методике. Экспозиция изменялась от 10^{-9} до 10^{-13} Кл.

Первый образец порошкового материала был получен из нитратных отходов гальванического производства, взятых на ПО "Электроизмеритель" (после гальванопластики). Осаждение проведено раствором NaOH с концентрацией 40 г/л, сушка полученного порошка осуществлена в водородной атмосфере при температуре 350°C К в течение 4 часов. Восстановление в осушенной атмосфере не проводилось. Таблица 3.1 содержит результаты химического анализа.

Медный порошок загрязнен хлором, кислородом и кремнием, а также содержит в небольших количествах многие химические элементы, попавшие в электролит при проведении гальванической операции. По своему составу материал соответствует стандарту на черновую медь. Кислород находится в связанном состоянии (CuO) и, как будет показано ниже, может быть в значительной степени удален восстановительным отжигом в осушенной атмосфере (эта операция заметно увеличивает себестоимость порошка). Хлор содержится в виде соединения CuCl_2 и удаляется химическим путем, что, при промышленных масштабах производства, может представлять определенную проблему.

Второй образец получен из отходов травильного производства печатных плат, содержащих ионы Fe^{2+} . Порошок восстановлен в атмосфере осушенного водорода (точка росы -50°C). Магнитная сепарация не проводилась. Таблица 3.2 содержит результаты химического анализа второго образца.

Химический состав первого образца

Элемент	Концентрация	
	атомных %	массовых %
Cu	69.75 ± 1.5	87.00 ± 1.5
O	21.60 ± 0.6	7.00 ± 0.3
Fe	0.16 ± 0.01	0.18 ± 0.01
Sn	0.05 ± 0.02	0.12 ± 0.01
Na	0.70 ± 0.04	0.32 ± 0.02
P	0.70 ± 0.04	0.44 ± 0.02
Cr	0.056 ± 0.005	0.06 ± 0.005
Pb	0.042 ± 0.002	0.18 ± 0.01
Si	2.23 ± 0.04	1.27 ± 0.02
Al	0.30 ± 0.02	0.16 ± 0.01
Zn	0.13 ± 0.01	0.18 ± 0.01
Cl	4.18 ± 0.40	3.00 ± 0.30

Таблица 3.2

Химический состав второго образца

Элемент	Концентрация	
	атомных %	массовых %
Cu	89.00 ± 1.0	90.14 ± 1.0
O	0.80 ± 0.09	0.20 ± 0.02
Fe	6.38 ± 0.70	5.60 ± 0.60
Ca	0.04 ± 0.005	0.02 ± 0.03
Na	0.32 ± 0.03	0.16 ± 0.02
P	0.33 ± 0.004	0.16 ± 0.02
C	0.02 ± 0.004	0.004 ± 0.0001
Cr	0.88 ± 0.09	0.16 ± 0.02
Mn	0.53 ± 0.05	0.46 ± 0.05
S	0.03 ± 0.004	0.015 ± 0.002
Co	0.035 ± 0.004	0.032 ± 0.003
Ni	0.017 ± 0.02	0.015 ± 0.02
Cl	0.50 ± 0.05	0.28 ± 0.03

Осажденный порошок сильно загрязнен железом. После магнитной сепарации его химический состав изменяется следующим образом (Таблица 3.3). Как видно, эффективность магнитной сепарации невелика, что объясняется высокой степенью окисленности железа (поэтому уменьшилось также содержание кислорода в порошке). Характерно, что уменьшилось содержание многих парамагнитных материалов (это связано, вероятно, с образованием слабоферромагнитных интерметаллидов на основе железа и никеля, а также с адгезией пара- и ферромагнитных составляющих). Повысить эффективность сепарации можно с помощью предварительно проведенного глубокого восстановления материала, но это дорого.

Таблица 3.3

Химический состав второго образца после магнитной сепарации и восстановительного отжига

Элемент	Концентрация	
	атомных %	массовых %
Cu	95.21±1.0	96.00±1.0
O	0.20±0.05	0.05±0.005
Fe	4.40±0.50	3.87±0.40
Ca	0.008±0.0005	0.005±0.0005
P	0.03±0.004	0.015±0.002
Cr	0.01±0.002	0.008±0.001
Mn	0.03±0.004	0.026±0.003
S	0.03±0.004	0.015±0.002
C	0.02±0.004	0.004±0.0001
Cl	0.02±0.004	0.01±0.002

Наиболее чистый порошок получен из сульфатных отходов, образующихся после гальванического меднения. Таблица 3.4 содержит состав этого порошка (третий образец). Для сравнения приведен химический состав (Таблица 3.5) электролитического медного порошка (ГОСТ 4960-75). Сравнение полученного порошка с высококачественным электролитическим показывает недостаток общего содержания меди примерно на 1,5% и двух- трехкратное превышение по содержанию кислорода.

Химический состав третьего образца

Элемент	Концентрация	
	атомных %	массовых %
Cu	95.81±1.0	98.20±1.0
O	1.93±0.20	0.49±0.05
Fe	0.54±0.06	0.47±0.05
Na	0.31±0.03	0.11±0.01
Sn	0.02±0.001	0.018±0.001
C	1.90±0.20	0.35±0.05
Ni	0.24±0.03	0.22±0.02
Cl	0.27±0.03	0.15±0.02

Таблица 3.5

Химический состав электролитического медного порошка (ГОСТ 4960-75)

Элемент	Содержание, % мас.	Элемент	Содержание, % мас.
Медь	99.5-99.8	Кислород	0.10-0.30
Вода	0.05	Железо	< 0.02
Свинец	< 0.05	Сурьма	< 0.01
Мышьяк	< 0.05		

3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Гранулометрический состав (Таблица 3.6 – Таблица 3.7) определен посредством ситового анализа (ГОСТ 18318-73) с использованием набора сит с квадратной ячейкой (ГОСТ 3584-73).

Таблица 3.6

Гранулометрический состав медного порошка

Размер частиц, мкм	Количество, %	Размер частиц, мкм	Количество, %
0-100	43	500-600	1.4
100-200	41	600-700	0.9
200-300	5.3	700-800	0.4
300-400	4.5	800-900	0.5
400-500	2.6	900-1000	0.3

Более 80% частиц полученного порошка имеют размеры от 0 до 200 мкм, а более 55% — от 80 до 120 мкм. Можно сделать вывод, что физичес-

кие свойства исследуемого порошка заметно не отличаются от аналогичных свойств стандартных порошковых материалов (чего нельзя сказать о химических и технологических свойствах).

Таблица 3.7

Гранулометрический состав медного порошка

Размер частиц, мкм	Количество, %	Размер частиц, мкм	Количество, %
0-20	1.9	100-120	25.1
20-40	3.2	120-140	14.9
40-60	4.9	140-160	4.5
60-80	8.6	160-180	3.3
80-100	31.4	180-200	2.2

Форма частиц определена методом оптической микроскопии как губчатая с фактором неравноосности 1.5 – 2.5. Удельная поверхность осажденного материала измерена методом динамической тепловой адсорбции газа (ГОСТ 23401-78) и составила 0.055 – 0.06 м²/г. Насыпная плотность определена по ГОСТ 19440-74 и составила 1.3 – 1.9 г/см³. Это значение несколько выше, чем у промышленно выпускаемых порошков, что объясняется низкой степенью дендритности осажденного цементацией материала. Плотность утряски измерена по ГОСТ 25279-82 и составила 1.9 – 2.7 г/см³.

3.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для исследования технологических свойств осажденных порошков использовался, кроме стандартного оборудования, ряд оригинальных приборов: порошковый трибометр, капиллярный вискозиметр, комплект прессформ для исследования уплотняемости, устройство для измерения коэффициентов бокового давления и конический пластомер.

3.3.1. Триботехнические характеристики

Под триботехническими характеристиками понимают коэффициенты, описывающие внешнее и внутреннее трение. К ним относятся коэффициент сцепления, коэффициенты внутреннего и внешнего трения (скольжения и покоя), а также коэффициенты, используемые в более сложных нели-

нейных законах трения. Рассчитать теоретически коэффициенты трения порошкового материала довольно сложно [56]. Связано это с сильной их зависимостью от давления прессования. Для коэффициента внешнего трения получено расчетное соотношение [57]

$$\mu = \frac{\tau_0 \xi}{p} + \beta + \operatorname{tg} \theta \quad (3.1)$$

где τ_0 — прочность на срез молекулярных связей; p — удельное давление прессования; ξ — относительная фактическая площадь контактов порошка с шероховатой поверхностью; β — пьезокэффициент, характеризующий увеличение прочности на срез молекулярных связей с увеличением нормального давления; θ — параметр, характеризующий геометрию поверхности трения. Расчеты, произведенные по этой формуле, хорошо совпадают с экспериментальными результатами [58]. Для пластифицированных порошковых материалов ни расчетов, ни экспериментальных исследований не проводилось. Так как при выводе соотношения (3.1) смазывающий эффект пластификатора не учитывался, оно вряд ли пригодно для описания поведения таких материалов.

Обычно триботехнические характеристики порошковых материалов измеряют на трибометрах с цилиндрическим пуансоном [59]. Порошок сжимают в прессформе, один из пуансонов которой может вращаться (для этого используют опорный подшипник). Измеряя вращающий момент, необходимый для проворота пуансона, вычисляют коэффициенты внешнего и внутреннего трения. В последнем случае используют пуансоны с рифленным торцом. На таких приборах можно исследовать и пластифицированные порошки, если обеспечить герметичность посадок. Измерения, проведенные на разных металлических порошках, пластифицированных парафином [60], дали следующие результаты. Коэффициенты внешнего и внутреннего трения пластифицированных порошковых материалов сильно зависят от приложенного давления во всем диапазоне исследованных давле-

ний (0...100 МПа); нет такого участка на кривой $f = f(\sigma)$, где этой зависимостью можно было бы пренебречь. Количественно коэффициенты трения пластифицированных порошков при очень малых давлениях больше, а при больших давлениях значительно меньше, чем у порошков без наполнителей.

Недостатком трибометра с цилиндрическим пуансоном является неравномерность распределения скоростей скольжения в радиальном направлении: на оси прибора она равна нулю, а на краях пуансона имеет максимальное значение. При вычислении коэффициентов трения проводят интегрирование по радиусу пуансона, что ведет к осреднению скоростей скольжения. Такой прием дает методическую погрешность измерения, особенно заметную при исследовании сил трения покоя. Устранить этот недостаток можно с помощью кольцевого трибометра [61–62]. В нем рабочая зона представляет собой кольцо, что позволяет исключить влияние центральной части. Неравномерность скоростей остается, но она значительно уменьшается. Однако такое устройство не нашло широкого применения из-за сложности изготовления и эксплуатации. Для успешной работы с прибором необходима высокая точность изготовления (соосность поверхностей, точность посадок). Малейшее отклонение формы кольцевых пуансона или матрицы приводит к появлению дополнительных сил трения на боковых поверхностях этих элементов, что искажает полученный результат.

Трибометры используют в основном для измерения коэффициентов трения. Коэффициенты сцепления, требующие измерений при очень малых давлениях, удобнее исследовать на приборе с параллельными пластинами, одна из которых подвижна [63]. Такие устройства часто используются для изучения особенностей пластической деформации. Замена гладких пластин на пластины с рифлеными поверхностями позволяет исследовать также внутреннее трение в порошковом материале.

Сильная зависимость коэффициентов трения от напряжений не позволяет проводить математические преобразования: операции аналитического интегрирования и дифференцирования возможны лишь для инвариантных к напряжениям триботехнических характеристик. Поиск закона трения, использующего такие характеристики, сделан в работах [64 – 65].

Предложено соотношение, связывающее касательные напряжения τ на поверхности трения с нормальными напряжениями σ .

$$\tau = a + b\sigma + c\sigma^2 \quad (3.2)$$

где a , b и c — инвариантные к напряжениям коэффициенты. Показано, что такой закон трения одинаково хорошо описывает поведение как пластифицированных, так и обычных порошковых материалов. Разработана и методика измерения триботехнических характеристик a , b и c [66].

Авторами предложен способ измерения триботехнических характеристик [67], лишенный указанных недостатков. Измерения производятся косвенным методом непосредственно в процессе выдавливания материала через коническую матрицу, что позволяет смоделировать напряженно-деформированное состояние, присущее процессу экструзии. Дополнительно возможно определение предела текучести материала.

Для исследования триботехнических характеристик использовался порошковый трибометр [68], предназначенный для измерения коэффициентов внутреннего и внешнего трения порошков, а также исследования зависимости этих коэффициентов от напряженного состояния и температуры материала. Кроме того, прибор позволяет измерять триботехнические константы, используемые в нелинейных законах трения. Схема трибометра изображена на Рис. 3.1. Прибор содержит станину, механизм нагружения, измерительный узел и механизм вращения подвижных деталей. Прибор полностью автономен и не нуждается во внешних источниках усилий.

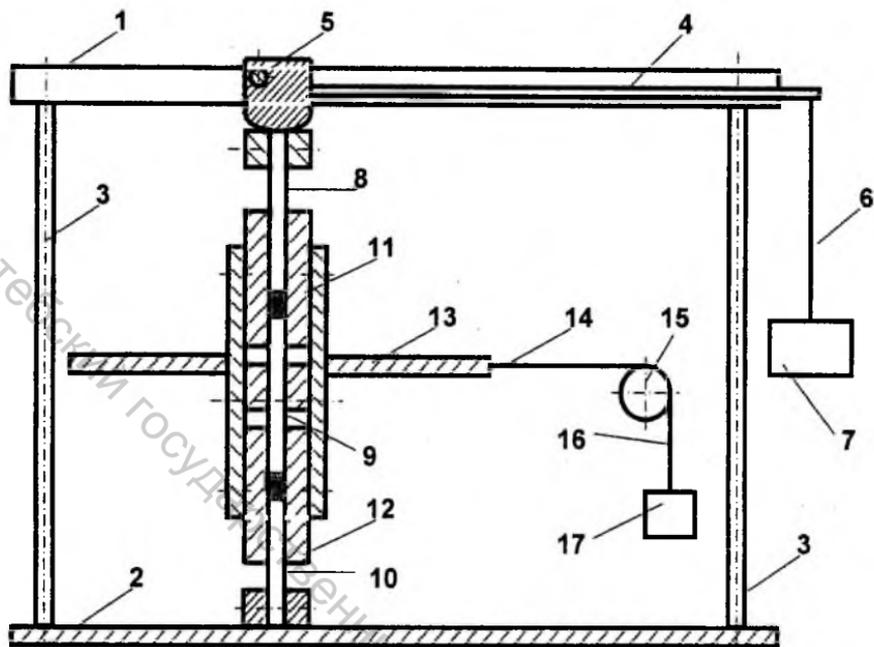


Рис. 3.1. Схема трибометра

Станина прибора состоит из верхней 1 и нижней 2 плит, соединенных между собой стойками 3. На верхней плите закреплен механизм нагружения, а на нижней установлен измерительный узел. Механизм нагружения выполнен в виде рычага 4, на котором шарнирно закреплен боек 5, передающий усилие на измерительный узел трибометра своей сферической поверхностью. Усилие к рычагу прикладывается с помощью подвески 6 с гирями 7. Передаточное отношение рычага может изменяться в пределах от 1:50 до 1:10 с интервалом 1/50 (то есть можно выбрать одно из пяти передаточных отношений: 1:50, 1:25, 3:50, 2:25 и 1:10). Для этого предусмотрена возможность дискретного перемещения бойка вдоль рычага с интервалом 10 мм (измерительный узел при этом перемещается на соответствующее расстояние по нижней плите). Измерительный узел состоит из трех пуансонов (верхнего 8, среднего 9 и нижнего 10) и двух матриц (верхней 11 и нижней 12). Средний пуансон выполнен двухсторонним и сопря-

гается сразу с двумя матрицами. Такая конструкция позволяет исключить использование опорного подшипника и повысить точность измерений. Пуансоны и матрицы изготовлены из одного и того же материала и имеют одинаковую шероховатость; это обеспечивает схожие условия трения на всех контактных поверхностях, что необходимо при некоторых измерениях. Прибор снабжен двумя комплектами пуансонов: с гадкими и рифлеными торцами (для исследования внешнего и внутреннего трения соответственно). Механизм вращения подвижных элементов состоит из диска 13, тросика 14, блока 15 и подвески 16 с грузами 17. Ступица диска может закрепляться на любом из пяти подвижных элементов с помощью штифта. Блок установлен с возможностью поворота, что облегчает переналадку прибора при изменении передаточного отношения нагружающего рычага.

Исследование внешнего трения осуществляют с помощью гладких (нерифленых) пуансонов. Порции исследуемого материала помещают в верхнюю и нижнюю матрицы (использование двух засыпок позволяет отказаться от опорного подшипника и увеличить точность измерений). С помощью рычажного пресса собранный прибор нагружают осевым усилием P_z , создающим в материале нормальные напряжения $\sigma = P_z / \pi R^2$. К среднему пуансону через диск прикладывают усилие F , создающее вращающий момент FR (R – радиус диска), достаточный для поворота пуансона. Этот момент уравнивается силой трения материала о торцы пуансона:

$$FR = 4\pi\tau \int_0^r r^2 dr, \quad (3.3)$$

где r — радиус пуансонов.

Отсюда находят касательные напряжения на поверхности трения:

$$\tau = 3FR / 4\pi r^3 \quad (3.4)$$

и коэффициент внешнего трения

$$f = \tau / \sigma = 3FR / 4P_z r \quad (3.5)$$

Исследование внешнего трения на боковой поверхности прессовки проводят с помощью рифленых пуансонов, что исключает нежелательный в этом случае проворот материала. Средний пуансон и нижняя матрица при проведении таких измерений могут отсутствовать, тогда верхняя матрица соприкасается непосредственно с нижним пуансоном.

При сведенных пуансонах устанавливают нуль на индикаторе часового типа, регистрирующем высоту прессовки (на схеме не показан). Затем снимают верхний пуансон и в матрицу засыпают порцию порошка. После этого прикладывают необходимое давление и делают выдержку для выхода газов. Через тросик к диску прикладывают момент, необходимый для проворота матрицы. Этот момент уравнивается трением материала о боковую поверхность матрицы:

$$FR = 2\pi r^2 h \tau, \quad (3.6)$$

где h — высота прессовки в момент измерения.

Отсюда находят касательные напряжения, действующие на боковой поверхности прессовки. Внутреннее (межчастичное) трение исследуют также, как и внешнее, но с использованием рифленых пуансонов. Методика измерения коэффициентов трения подробно описана в работе [69]. Исследование зависимости коэффициентов внешнего (Таблица 3.8 – Таблица 3.13) и внутреннего (Таблица 3.14 – Таблица 3.19) трения от степени пластификации порошка и давления прессования позволяет сделать следующие заключения.

Пластификация порошка сильнее влияет на внешнее трение — коэффициенты внешнего трения могут уменьшаться до 0.12. Как показывают наблюдения, легкоплавкий парафин (температура плавления около 42°C) при больших скоростях скольжения материала относительно инструмента расплавляется на поверхности трения и смазывает ее. Внутри материала при малых скоростях деформации такого явления не наблюдается.

Таблица 3.8

Коэффициенты внешнего трения осажденного медного порошка

Давление прес- сования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.35	0.28	0.23	0.19	0.15	0.13
100	0.33	0.26	0.21	0.17	0.14	0.11
150	0.32	0.25	0.20	0.16	0.13	0.11
200	0.31	0.24	0.19	0.15	0.13	0.11
250	0.30	0.23	0.18	0.15	0.13	0.11
300	0.30	0.23	0.18	0.15	0.13	0.11

Таблица 3.9

Коэффициенты внешнего трения осажденного железного порошка

Давление прес- сования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.32	0.25	0.20	0.16	0.13	0.12
100	0.31	0.24	0.19	0.15	0.12	0.11
150	0.30	0.23	0.18	0.14	0.12	0.11
200	0.29	0.22	0.17	0.13	0.12	0.11
250	0.28	0.21	0.17	0.13	0.12	0.11
300	0.28	0.21	0.16	0.13	0.12	0.11

Таблица 3.10

Коэффициенты внешнего трения осажденного никелевого порошка

Давление прес- сования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.40	0.32	0.25	0.20	0.16	0.14
100	0.39	0.31	0.24	0.19	0.15	0.13
150	0.38	0.30	0.23	0.18	0.14	0.12
200	0.37	0.29	0.22	0.17	0.13	0.12
250	0.36	0.28	0.22	0.16	0.13	0.12
300	0.36	0.28	0.21	0.16	0.13	0.11

Таблица 3.11

Коэффициенты внешнего трения осажденного цинкового порошка

Давление прес- сования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.28	0.22	0.18	0.15	0.13	0.12
100	0.27	0.21	0.17	0.14	0.12	0.11
150	0.26	0.20	0.16	0.13	0.12	0.11
200	0.25	0.19	0.15	0.13	0.12	0.11
250	0.24	0.18	0.15	0.13	0.12	0.11
300	0.24	0.18	0.15	0.13	0.12	0.11

Таблица 3.12

Коэффициенты внешнего трения осажденного хромового порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.44	0.35	0.27	0.20	0.16	0.14
100	0.43	0.34	0.26	0.19	0.14	0.13
150	0.42	0.33	0.25	0.18	0.13	0.12
200	0.41	0.32	0.24	0.17	0.13	0.12
250	0.40	0.31	0.23	0.17	0.12	0.12
300	0.40	0.31	0.23	0.16	0.12	0.12

Таблица 3.13

Коэффициенты внешнего трения осажденного кобальтового порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.48	0.38	0.30	0.23	0.17	0.15
100	0.47	0.37	0.29	0.22	0.16	0.14
150	0.46	0.36	0.28	0.21	0.15	0.13
200	0.45	0.35	0.27	0.20	0.14	0.13
250	0.44	0.34	0.27	0.19	0.14	0.12
300	0.44	0.34	0.26	0.19	0.13	0.12

Таблица 3.14

Коэффициенты внутреннего трения осажденного медного порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.41	0.33	0.28	0.24	0.21	0.20
100	0.40	0.32	0.27	0.23	0.20	0.18
150	0.39	0.31	0.26	0.22	0.19	0.18
200	0.38	0.30	0.25	0.21	0.19	0.18
250	0.37	0.29	0.24	0.21	0.19	0.17
300	0.37	0.28	0.24	0.21	0.18	0.17

Таблица 3.15

Коэффициенты внутреннего трения осажденного железного порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.44	0.36	0.30	0.26	0.22	0.20
100	0.43	0.35	0.29	0.25	0.21	0.19
150	0.42	0.34	0.28	0.24	0.20	0.19
200	0.41	0.33	0.27	0.23	0.20	0.19
250	0.40	0.32	0.26	0.23	0.20	0.19
300	0.40	0.32	0.26	0.23	0.20	0.18

Таблица 3.16

Коэффициенты внутреннего трения осажденного никелевого порошка

Давление прес- сования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.45	0.37	0.31	0.27	0.24	0.22
100	0.44	0.36	0.30	0.26	0.23	0.21
150	0.43	0.35	0.29	0.25	0.22	0.20
200	0.43	0.34	0.28	0.24	0.22	0.20
250	0.42	0.33	0.27	0.24	0.22	0.20
300	0.42	0.33	0.27	0.24	0.22	0.19

Таблица 3.17

Коэффициенты внутреннего трения осажденного цинкового порошка

Давление прес- сования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.36	0.29	0.24	0.21	0.19	0.18
100	0.35	0.28	0.23	0.20	0.18	0.17
150	0.34	0.27	0.22	0.19	0.17	0.16
200	0.33	0.26	0.21	0.18	0.17	0.16
250	0.32	0.25	0.20	0.18	0.17	0.16
300	0.32	0.25	0.20	0.18	0.17	0.16

Таблица 3.18

Коэффициенты внутреннего трения осажденного хромового порошка

Давление прес- сования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.50	0.41	0.34	0.28	0.24	0.22
100	0.49	0.40	0.33	0.27	0.23	0.21
150	0.48	0.39	0.32	0.26	0.22	0.20
200	0.47	0.38	0.31	0.25	0.21	0.19
250	0.46	0.37	0.30	0.24	0.20	0.19
300	0.45	0.36	0.30	0.24	0.20	0.19

Таблица 3.19

Коэффициенты внутреннего трения осажденного кобальтового порошка

Давление прес- сования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.53	0.42	0.35	0.30	0.26	0.24
100	0.52	0.41	0.34	0.29	0.25	0.23
150	0.51	0.40	0.33	0.28	0.24	0.22
200	0.50	0.39	0.32	0.27	0.23	0.21
250	0.49	0.38	0.31	0.26	0.23	0.20
300	0.48	0.37	0.31	0.26	0.23	0.20

Рост давления прессования приводит к уменьшению коэффициентов как внешнего, так и внутреннего трения. С увеличением концентрации пластификатора различие между порошками уменьшается. При достаточно высокой степени пластификации (около 40% об.) разница в коэффициентах трения практически исчезает. Поэтому с пластификатором можно формовать любые порошковые материалы — их поведение определяется в основном составом пластификатора и его количеством, а не химическим составом и технологическими свойствами исходных порошков.

3.3.2. Коэффициент бокового давления

Как известно, порошковый материал передает приложенное к нему давление в разных направлениях по-разному. Так, при одноосном нагружении порошка в прессформе, давление на боковой поверхности формы будет меньше, чем под пуансоном. Количественно это явление характеризует коэффициент бокового давления, представляющий собой отношение наименьшего и наибольшего главных нормальных напряжений (σ_{33}/σ_{11}) при одноосном сжатии материала. Он широко используется в технических расчетах на прочность и износостойкость формирующего инструмента, а также при анализе напряженно-деформированного состояния, возникающего в порошковых материалах при деформации.

Значение коэффициента бокового давления даже для непластифицированных порошков достаточно велико и обычно составляет 0,2 – 0,5; причем чем пластичнее материал, тем это значение больше: для вольфрама 0,2, для железа 0,39, для олова 0,49, для меди 0,54, для серебра 0,72, для свинца 0,79. Для высокопластифицированных композиций этот коэффициент может достигать значений, близких к единице. Коэффициент бокового давления растет с увеличением плотности прессовки [70], но для разных материалов по-разному: чем пластичнее металл, тем в большей степени его величина связана с давлением прессования. Объясняется это относительным уменьшением сопротивляемости межчастичных контактов сдвигу, что на-

блюдается с возрастанием как давления прессования, так и пластичности прессуемого материала. Для непластичных металлов (например, вольфрама) и хрупких материалов (например, карбида вольфрама) значение коэффициента бокового давления растет в области низких давлений прессования, а выше 200 МПа остается постоянным.

Измеряют коэффициент бокового давления с использованием тензометрии. Такой подход имеет существенные недостатки, главные из которых — низкая точность измерения и плохая воспроизводимость результатов. Связано это со сложностью тарирования тензодатчика и юстировки передающего усилие штифта. Малейшее смещение последнего приводит к изменению показаний. Можно сказать, что положение передающего штифта сильнее влияет на результаты измерений, чем сама величина бокового давления. Точно установить штифт на одном уровне с поверхностью прессформы практически невозможно; к тому же при приложении нагрузки наблюдаются неконтролируемые перемещения штифта, приводящие, мягко говоря, к потере точности измерений.

Если для непластифицированных порошков существует широкий интервал давлений, в котором произведение коэффициентов трения и бокового давления остается практически постоянным [59], то для пластифицированных порошковых материалов такого интервала не существует. Поэтому задать граничные условия, используя относительную стабильность такого произведения коэффициентов, также невозможно. Таким образом, необходима простая и надежная методика измерения коэффициентов бокового давления. Поэтому был разработан способ определения коэффициента бокового давления [71], не использующий тензометрию и лишенный указанных недостатков. Измерение производят в два этапа. Сначала определяют зависимость произведения $f_n \sigma_{11}$ от давления прессования σ_{11} :

$$f_n \sigma_{11} = F(\sigma_{11}), \quad (3.7)$$

где f_n — коэффициент трения материала о пуансон. Функцию F находят

аппроксимацией или просто строят график и используют его при дальнейших расчетах.

На первом этапе необходимо обеспечить неподвижность материала относительно нижнего пуансона и матрицы. Для этого используют нижний пуансон с рифленным торцом. Если в процессе измерения матрица остается неподвижной, то можно считать, что материал зафиксирован. Затем измеряют сопротивление вращению матрицы при тех же нагрузках и для каждой из них вычисляют произведение

$$f_m \sigma_{33} = M/2V, \quad (3.8)$$

где f_m — коэффициент трения материала о матрицу; σ_{33} — давление материала на поверхность матрицы; M — момент, необходимый для начала вращения матрицы; V — объем, занимаемый материалом в момент измерения. Это выражение получено из условия равновесия

$$M = \tau S_6 = 2f_m \sigma_{33} V, \quad (3.8)$$

где $\tau = f_m \sigma_{33}$ — касательные напряжения, действующие на боковой поверхности материала при вращении матрицы; $S_6 = 2\pi r h$ — площадь этой поверхности в момент измерения; r — радиус пуансонов; h — текущая высота прессовки. Таким образом, кроме усилия прессования P и сопротивления вращению матрицы M , необходимо также измерять текущую высоту прессовки h .

Важным условием правильного измерения является равенство коэффициентов трения материала о матрицу и верхний пуансон. Эти детали должны быть изготовлены из одного и того же материала и иметь одинаковую шероховатость поверхности. Если это условие соблюдается, зависимости $f_n \sigma_{11} = F(\sigma_{11})$ и $f_m \sigma_{33} = F(\sigma_{33})$ будут идентичными, то есть функция F и в том, и в другом случае одна и та же. В этом случае можно упростить обозначения:

$$f\sigma = f_n\sigma_{11} = f_m\sigma_{33} = F(\sigma),$$

(3.10)

где $f\sigma$ — произведение, характеризующее воздействие материала на произвольную поверхность, имеющую те же характеристики, что и поверхности деталей прессформы (верхнего пуансона и матрицы).

Рис. 3.2 схематически отображает зависимость $f\sigma = F(\sigma)$. График $f\sigma = F(\sigma)$ позволяет определить давление материала на любую поверхность, если известно произведение $f\sigma$ на этой поверхности. В частности, можно найти боковое давление σ_{33} и соответствующий коэффициент бокового давления. Если для функции F подобрана соответствующая аппроксимация, то эта задача может быть решена аналитически.

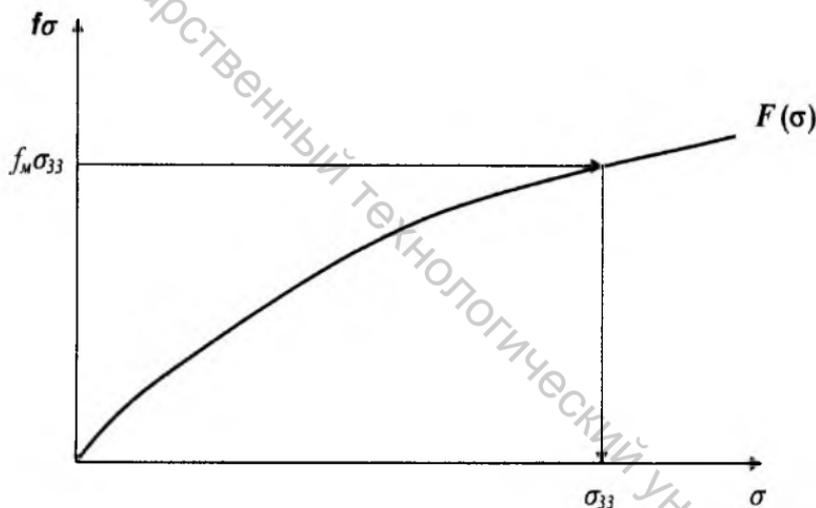


Рис. 3.2. Зависимость произведения $f\sigma$ на поверхности трения от давления материала на эту поверхность

Коэффициенты бокового давления (Таблица 3.20 — Таблица 3.25) для всех исследованных порошков растут с увеличением давления прессования. У непластифицированных порошков рассматриваемые коэффициенты при давлении 75 МПа отличается почти в два раза. У высокопластифицированных материалов это различие не превышает 10%. Справедливо ут-

верждение: если объемная концентрация пластификатора в порошке достигает 40%, различие в поведении высокопластифицированных композиций исчезает. Свойства материала в этом случае определяются в основном свойствами пластификатора.

Таблица 3.20

Коэффициенты бокового давления медного порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.36	0.45	0.53	0.60	0.66	0.71
100	0.37	0.46	0.55	0.62	0.68	0.74
150	0.38	0.47	0.56	0.63	0.70	0.76
200	0.39	0.48	0.57	0.64	0.71	0.77
250	0.40	0.49	0.58	0.65	0.72	0.78
300	0.40	0.49	0.58	0.65	0.72	0.78

Таблица 3.21

Коэффициенты бокового давления железного порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.32	0.42	0.51	0.59	0.66	0.70
100	0.33	0.43	0.52	0.60	0.67	0.72
150	0.34	0.44	0.53	0.61	0.68	0.73
200	0.35	0.45	0.54	0.62	0.69	0.74
250	0.36	0.46	0.55	0.63	0.70	0.75
300	0.36	0.46	0.55	0.63	0.70	0.75

Таблица 3.22

Коэффициенты бокового давления никелевого порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.28	0.38	0.47	0.55	0.62	0.67
100	0.29	0.39	0.48	0.56	0.63	0.69
150	0.30	0.40	0.49	0.57	0.64	0.70
200	0.31	0.41	0.50	0.58	0.65	0.71
250	0.32	0.42	0.51	0.59	0.66	0.71
300	0.32	0.42	0.51	0.59	0.66	0.71

Коэффициенты бокового давления цинкового порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.34	0.43	0.51	0.58	0.64	0.69
100	0.35	0.44	0.52	0.59	0.66	0.71
150	0.36	0.45	0.53	0.60	0.67	0.72
200	0.37	0.46	0.54	0.61	0.68	0.73
250	0.38	0.47	0.55	0.62	0.69	0.74
300	0.38	0.47	0.55	0.62	0.69	0.75

Таблица 3.24

Коэффициенты бокового давления хромового порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.22	0.32	0.41	0.49	0.56	0.62
100	0.23	0.33	0.42	0.50	0.58	0.64
150	0.24	0.34	0.43	0.51	0.60	0.66
200	0.25	0.35	0.44	0.52	0.61	0.68
250	0.26	0.36	0.45	0.53	0.62	0.70
300	0.26	0.36	0.45	0.53	0.62	0.70

Таблица 3.25

Коэффициенты бокового давления кобальтового порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.20	0.30	0.39	0.47	0.54	0.60
100	0.21	0.31	0.40	0.48	0.56	0.63
150	0.22	0.32	0.41	0.49	0.58	0.65
200	0.23	0.33	0.42	0.50	0.59	0.67
250	0.24	0.34	0.43	0.60	0.60	0.68
300	0.24	0.35	0.44	0.61	0.60	0.68

В научно-технических расчетах часто встречается комплекс, представляющий собой произведение коэффициентов трения и бокового давления. В учебниках по порошковой металлургии обычно отмечают, что такое произведение слабо зависит от давления прессования и его можно выно-

силь за знаки интегрирования и дифференцирования как постоянную величину. Далее проведена проверка справедливости этого утверждения для осажденных порошков (Таблица 3.26 — Таблица 3.31).

Таблица 3.28

Произведение коэффициентов трения и бокового давления медного порошка

Давление прес- сования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.13	0.13	0.12	0.11	0.10	0.09
100	0.12	0.12	0.12	0.11	0.10	0.08
150	0.12	0.12	0.11	0.10	0.09	0.08
200	0.12	0.12	0.11	0.10	0.09	0.08
250	0.12	0.11	0.10	0.10	0.09	0.09
300	0.12	0.11	0.10	0.10	0.09	0.09

Таблица 3.27

Произведение коэффициентов трения и бокового давления железного порошка

Давление прес- сования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.10	0.11	0.10	0.09	0.09	0.08
100	0.10	0.10	0.10	0.09	0.08	0.08
150	0.10	0.10	0.10	0.09	0.08	0.08
200	0.10	0.10	0.09	0.08	0.08	0.08
250	0.10	0.10	0.09	0.08	0.08	0.08
300	0.10	0.10	0.09	0.08	0.08	0.08

Таблица 3.28

Произведение коэффициентов трения и бокового давления никелевого порошка

Давление прес- сования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.11	0.12	0.12	0.11	0.10	0.09
100	0.11	0.12	0.12	0.11	0.09	0.09
150	0.11	0.12	0.11	0.10	0.09	0.08
200	0.11	0.12	0.11	0.10	0.08	0.09
250	0.12	0.12	0.11	0.09	0.09	0.09
300	0.12	0.12	0.11	0.09	0.09	0.08

Таблица 3.28

Произведение коэффициентов трения и бокового цинкового порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.10	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08
100	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08
150	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08
200	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08
250	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
300	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08

Таблица 3.30

Произведение коэффициентов трения и бокового давления хромового порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.10	0.11	0.11	0.10	0.09	0.09
100	0.10	0.11	0.11	0.10	0.08	0.08
150	0.10	0.11	0.11	0.09	0.08	0.08
200	0.10	0.11	0.11	0.09	0.08	0.08
250	0.10	0.11	0.10	0.09	0.07	0.08
300	0.10	0.11	0.10	0.08	0.07	0.08

Таблица 3.31

Произведение коэффициентов трения и бокового давления кобальтового порошка

Давление прессования, МПа	Содержание парафина, % об.					
	0	10	20	30	40	50
50	0.10	0.11	0.12	0.11	0.09	0.09
100	0.10	0.11	0.12	0.11	0.09	0.09
150	0.10	0.12	0.11	0.10	0.09	0.08
200	0.10	0.12	0.11	0.10	0.08	0.09
250	0.11	0.12	0.12	0.11	0.08	0.08
300	0.11	0.12	0.11	0.12	0.08	0.08

Проведенные эксперименты убедительно доказывают, что произведение коэффициентов внешнего трения и бокового давления в исследованном диапазоне давлений практически постоянно. Это утверждение справедливо для всех исследованных порошков. Более того, для высокопластифицированных композиций это произведение не зависит даже от материала самого порошка — все решает используемый пластификатор. Примерно такая же картина наблюдается и для произведения коэффициентов внутреннего трения и бокового давления. Поэтому при проведении технических расчетов исследованный комплекс можно выносить за знаки интегрирования и дифференцирования, предварительно проведя соответствующие измерения.

3.3.3. Уплотняемость и формуемость

Под уплотняемостью понимают способность материала изменять свою плотность в зависимости от напряженного состояния. Обычно это исследование проводят, сжимая порошок в закрытой прессформе. Более сложное напряженное состояние возникает в материале при дополнительном приложении поперечных напряжений. Исследование уплотняемости порошков обычно проводят с использованием сложного оборудования, оснащенного встроенными микропроцессорами [72]. Попутно измеряют усилие выталкивания, коэффициенты трения и бокового давления, работу прессования.

Изучение особенностей уплотнения материала при сложном напряженном состоянии проводят на приборе для трехосного сжатия образца [73]. Нами разработана более простая методика, позволяющая исследовать уплотняемость как при одноосном нагружении, так и при сложном напряженном состоянии.

Плотность порошка удобно выражать в процентах от плотности ρ_k беспористой (компактной) прессовки, которая рассчитывается по формуле

$$\rho_k = (w_{пл} / \rho_{пл} + w_ч / \rho_ч)^{-1},$$

(3.11)

где $w_{пл}$ и $w_ч$ — массовый процент пластификатора и частиц в материале соответственно; $\rho_{пл}$ и $\rho_ч$ — плотность материала пластификатора и материала частиц порошка.

Уплотняемость материала исследовалась с помощью прибора, схема которого изображена на Рис. 3.1. Методика проведения этого исследования следующая. Вначале измеряют зависимость плотности от давления при одноосном нагружении материала. Для этого две засыпки порошка уплотняют последовательно нарастающим усилием, периодически регистрируя это усилие и соответствующую ему высоту прессовок. Нагружение прекращают, когда высота образца перестает изменяться. Затем, по известной массе засыпок и их высоте, для каждого измерения вычисляют плотность материала и строят кривую уплотнения, представляющую собой зависимость плотности материала от приложенного давления. Использование двух засыпок позволяет повысить надежность эксперимента: возникновение внештатной ситуации (перекося одного из пуансонов, попадание посторонних предметов в материал и т.д.) приводит к получению сильно различающихся по высоте прессовок и может быть легко зарегистрировано визуально. Затем напряженное состояние усложняют. Для этого к среднему пуансону прикладывают вращающий момент с помощью диска 13, тростника 14, блока 15 и подвески 16 с грузами 17. Описанную выше последовательность действий повторяют для разных касательных напряжений, получая зависимость плотности материала от различных напряженных состояний.

Уплотняемость материалов исследовалась в зависимости от давления прессования, дополнительно приложенных касательных напряжений τ (действующих в плоскости, перпендикулярной направлению прессования) и концентрации пластификатора в порошке (Таблица 3.32) – Таблица 3.37.

Таблица 3.32

Относительная плотность осажденных порошков, %

Марка порошка	Давление прессования, МПа						
	0	100	200	300	400	500	600
Медь	20	42	58	69	77	84	88
Железо	33	50	59	65	70	74	77
Никель	26	45	57	63	68	72	74
Цинк	33	51	61	70	77	82	86
Хром	35	42	48	53	57	60	62
Кобальт	25	35	41	46	50	53	55
Парафин	82	100	100	100	100	100	100

Таблица 3.33

Относительная плотность порошков, содержащих 10% об. парафина

Марка порошка	Давление прессования, МПа						
	50	100	150	200	250	300	350
Медь	52	67	78	86	92	96	98
Железо	60	67	73	78	82	85	87
Никель	55	64	70	75	79	82	84
Цинк	61	72	80	86	91	94	96
Хром	50	57	62	66	69	71	72
Кобальт	43	50	55	59	62	64	65

Таблица 3.34

Относительная плотность порошков, содержащих 20% об. парафина

Марка порошка	Давление прессования, МПа						
	50	100	150	200	250	300	350
Медь	64	77	88	96	100	100	100
Железо	72	80	84	88	92	95	97
Никель	67	75	81	85	89	92	94
Цинк	73	83	91	96	100	100	100
Хром	62	68	72	76	79	81	82
Кобальт	55	62	67	69	72	74	75

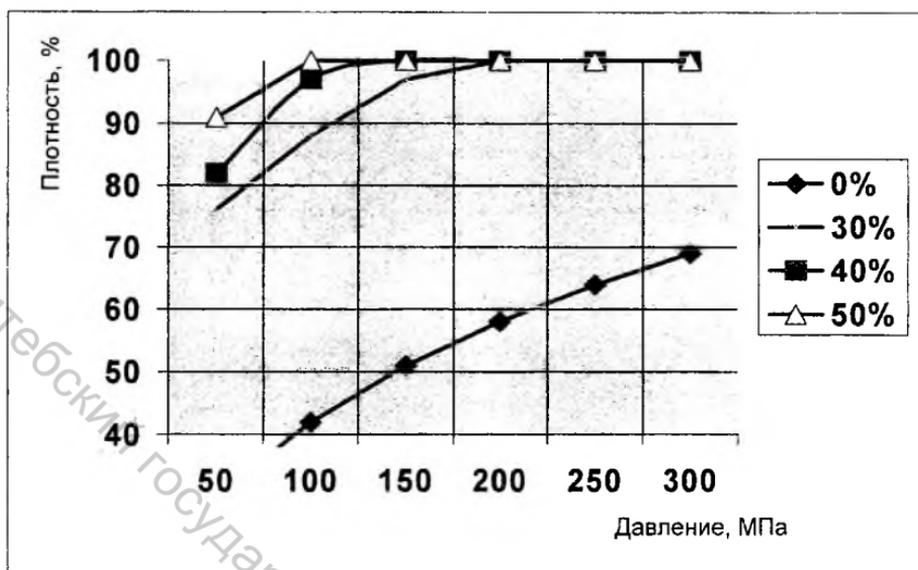


Рис. 3.3. Влияние концентрации пластификатора на уплотняемость медного порошка

Под формуемостью порошка понимают его способность образовывать качественную прессовку в интервале определенных давлений прессования. Характеризуется этот параметр нижним и верхним пределом формуемости. Если давление прессования меньше нижнего предела формуемости материала, то прессовки не образуется вовсе — после разгрузки порошок рассыпается. Если же давление прессования больше верхнего предела формуемости, то прессовка получается дефектной.

Формуемость порошков оценивалась по барабанной пробе. Брикеты диаметром 10 мм и высотой 5 мм прессовались из осажденного и стандартного порошков при одинаковом давлении. Полученные прессовки обрабатывали во вращающемся барабане-сите (диаметр отверстий 1.5 мм, частота вращения 60 об/мин, время обработки 15 мин). Затем визуально определялась степень разрушения образцов и делалось заключение о возможности прессования порошков при определенном давлении. Результаты испытаний отражены в таблицах (Таблица 3.38 – Таблица 3.39).

Таблица 3.35

Относительная плотность порошков, содержащих 30% об. парафина

Марка порошка	Давление прессования, МПа						
	50	100	150	200	250	300	350
Медь	76	88	97	100	100	100	100
Железо	84	90	95	98	100	100	100
Никель	77	85	91	95	79	82	84
Цинк	83	93	100	100	100	100	100
Хром	72	78	82	86	89	91	92
Кобальт	65	72	77	79	82	84	85

Таблица 3.36

Относительная плотность порошков, содержащих 40% об. парафина

Марка порошка	Давление прессования, МПа						
	50	100	150	200	250	300	350
Медь	82	97	100	100	100	100	100
Железо	90	97	100	100	100	100	100
Никель	85	94	99	100	100	100	100
Цинк	91	100	100	100	100	100	100
Хром	80	87	92	96	99	100	100
Кобальт	73	80	85	89	92	94	95

Таблица 3.37

Относительная плотность порошков, содержащих 50% об. парафина

Марка порошка	Давление прессования, МПа						
	50	100	150	200	250	300	350
Медь	91	100	100	100	100	100	100
Железо	99	100	100	100	100	100	100
Никель	95	100	100	100	100	100	100
Цинк	99	100	100	100	100	100	100
Хром	90	97	100	100	100	100	100
Кобальт	83	90	95	99	100	100	100

Таблица 3.38

Степень разрушения образцов из осажденной меди при испытаниях на барабане, %

Кол-во парафина, % мас.	Давление прессования, МПа									
	5	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560
0	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100
3	—	—	100	90	50	10	0	0	10	50
6	—	100	50	5	0	0	0	0	0	10
9	100	40	5	0	0	0	0	0	0	0
12	80	10	0	0	0	0	0	0	0	0
15	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0

ПРИМЕЧАНИЕ. Прочерк означает, что прессовку получить не удалось

Таблица 3.39

Степень разрушения образцов из медного порошка ПМС-1 (ГОСТ 4960-75) при испытаниях на барабане, %

Кол-во парафина, % мас.	Давление прессования, МПа									
	5	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560
0	—	—	—	—	100	40	0	0	0	50
3	—	—	100	50	10	0	0	0	0	10
6	—	100	30	0	0	0	0	0	0	5
9	50	10	0	0	0	0	0	0	0	0
12	80	10	0	0	0	0	0	0	0	0
15	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0

ПРИМЕЧАНИЕ. Прочерк означает, что прессовку получить не удалось

Анализ результатов исследования формуемости позволяет сделать следующие выводы. Интервал давлений, при которых можно получить прессовку из непластифицированного осажденного порошка, узок и сдвинут в область больших давлений (нижний предел формуемости от 600 МПа); у стандартного порошка этот предел около 100 МПа. Прочность прессовок из осажденного материала без пластификатора мала (ни одна из них не выдержала пробы; их даже трудно донести до барабана), в то время как все прессовки из стандартного порошка, полученные в интервале давлений 300 – 1300 МПа, выдержали испытание. Прессуемость и формуемость значительно улучшаются с введением в порошки пластификатора. Различие между некондиционным и кондиционным материалом исчезает при введении 12% мас. парафина, так как прочность прессовок в этом слу-

чае определяется связующими свойствами пластификатора, а не характеристиками порошкового материала.

3.3.4. Реологические свойства

Реологические свойства чистых пластификаторов описаны в [74]. Исследованы водные растворы крахмала, карбоксилметилцеллюлозы, этансульфанатцеллюлозы и поливинилового спирта; бензиновый раствор синтетического каучука и восьмипроцентный раствор полиакриламида. Сделан вывод: реологические свойства таких материалов лучше всего описывают модели Максвелла-Шведова и Кельвина. Реология пластифицированных порошков не исследовалась.

Основные реологические характеристики пластификаторов могут быть найдены и расчетным путем [75]. Получены соотношения для расчета эластичности, пластичности по Воларовичу и периода истинной релаксации. Реологические характеристики пластифицированных порошков не рассчитаны. Течение композиции, состоящей из жесткой скелетной фазы и пластичного наполнителя, вряд ли может быть описано теоретически с приемлемой точностью. Реология смеси, состоящей из порошка дисилицида молибдена (90...96%) и бентонитовой глины, исследована с помощью капиллярного вискозиметра. Отмечается, что такая смесь хорошо подчиняется закону Бингама-Шведова

$$p = p_0 + \eta \frac{\partial V}{\partial r} = 4 \frac{l}{d} p_k + \eta \frac{\partial V}{\partial r}, \quad (3.12)$$

где p и p_0 — действующее и предельное давление, при котором возникает движение смеси; η — пластическая вязкость; $\partial V / \partial r$ — градиент скорости в капилляре длиной l и диаметром d ; p_k — динамический предел текучести. Таблица 3.40 содержит результаты измерения реологических характеристик η и p_k . Исследована также реология некоторых порошков [76], пластифицированных крахмальным клейстером. Для измерения предела текучести и бингамовской вязкости использовался капиллярный вискозиметр.

Вязкость и предел текучести порошка дисилицида молибдена, пластифицированного бентонитовой глиной

MoSi ₂ , %	96	94	92	90
Глина, %	4	6	8	10
η , кНс/м ²	9	26	30	32
p_k , кН/м ²	110	440	2000	3800

Установлено, что при содержании крахмала 2.65% и влажности смеси 0.8% течение материала через цилиндрический капилляр хорошо описывается уравнением Бингама-Шведова, интегральная форма которого в данном случае имеет вид

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8lq} \left(p - \frac{4}{3} p_0 + \frac{p_0^4}{3p^3} \right), \quad (3.13)$$

где r и l — радиус и длина капилляра соответственно; q — секундный расход; p и p_0 — действующее и предельное напряжения соответственно.

При больших давлениях третьим членом в правой части уравнения можно пренебречь, тогда оно становится линейным. В этом случае предел текучести определяется из простого соотношения

$$\tau_0 = \frac{p_0 l}{2l} \quad (3.14)$$

К сожалению, течение смесей с пластификаторами на органической основе не описывается столь простым реологическим законом. Однако при повышенных температурах, когда термопластичный пластификатор становится достаточно жидким, такая методика исследования реологических характеристик может оказаться полезной и для пластифицированных порошковых материалов.

Капиллярный вискозиметр, с помощью которого исследованы реологические свойства осажденных порошков, представляет собой миниатюрную прессформу для мундштучного формования с комплектом сменных

мундштуков. Каждый мундштук имеет калиброванное цилиндрическое отверстие и коническую часть с заданным углом. При измерениях пластифицированный порошковый материал продавливают через мундштук, регистрируя различные параметры процесса (усилие выдавливания, скорость истечения материала и др.). Возможности вискозиметра не исчерпываются измерением реологических характеристик. Предложен способ [67], позволяющий измерять коэффициенты внешнего и межчастичного трения, а также предел текучести материала непосредственно в процессе экструзии. Методика проведения этих измерений следующая. Материал последовательно трижды продавливают через мундштуки с разными углами конуса γ_1, γ_2 и γ_3 . Размер отверстия, материал и чистота поверхности у мундштуков должны быть одинаковы. При этом каждый раз регистрируют усилия P_1, P_2 и P_3 , при которых начинается истечение материала через очко мундштука. Первые два измерения проводят с мундштуками, имеющими углы наклона образующей конической части меньшими угла естественного течения γ_T материала: $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_T$. Для определенности, с достаточной для практики точностью, можно считать, что $\gamma_T = 45^\circ$. В результате получается система двух уравнений

$$P_i = \sigma_s S \left(\frac{f_e}{\sin \gamma_i} + \frac{2}{1 + \cos \gamma_i} \right) \ln \frac{S}{s}; \quad i = 1, 2, \quad (3.16)$$

где S и s — площади поперечного сечения на входе и выходе мундштука соответственно; σ_s — предел текучести материала; f_e — коэффициент трения материала о поверхность мундштука (коэффициент внешнего трения).

Полученная система двух линейно независимых уравнений может быть решена относительно σ_s и f_e . Третье измерение проводят с мундштуком, имеющим угол подъема образующей конической части $\gamma_3 > \gamma_T$. При этом выдавливание сопровождается трением по поверхности, находящейся внутри материала и соответствующей углу естественного течения γ_T , а в

уравнении (3.15) появляется коэффициент межчастичного трения f_m :

$$P_i = \sigma_s S \left(\frac{f_m}{\sin \gamma_r} + \frac{2}{1 + \cos \gamma_r} \right) \ln \frac{S}{s} \quad (3.16)$$

Обобщенно реологические свойства пластифицированных порошков характеризует давление истечения материала через капилляр. Давление истечения представляет собой реологическую характеристику шихты, по которой судят о возможности ее формования методом экструзии. Это давление исследовано в зависимости от содержания пластификатора (Рис. 3.4), степени радиального обжатия материала (Рис. 3.5) и температуры (Рис. 3.6). Видно, что давление истечения резко возрастает при уменьшении концентрации пластификатора ниже 6% мас. Такого количества парафина недостаточно для пластификации всего объема порошка, экструзия в этом случае невозможна. При температуре плавления парафина давление истечения минимально, однако даже небольшой перегрев материала выше этой температуры резко затрудняет экструзию.

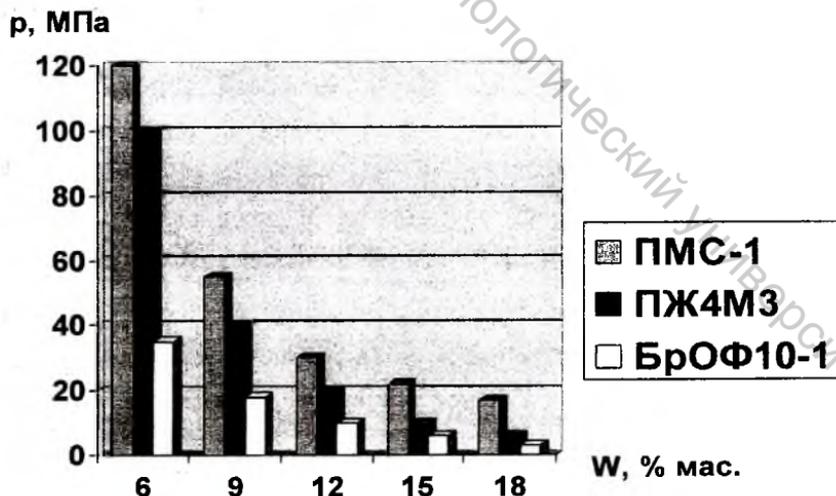


Рис. 3.4. Зависимость давления истечения от содержания парафина ($T = 40^\circ\text{C}$. $K = 80\%$)

р, МПа

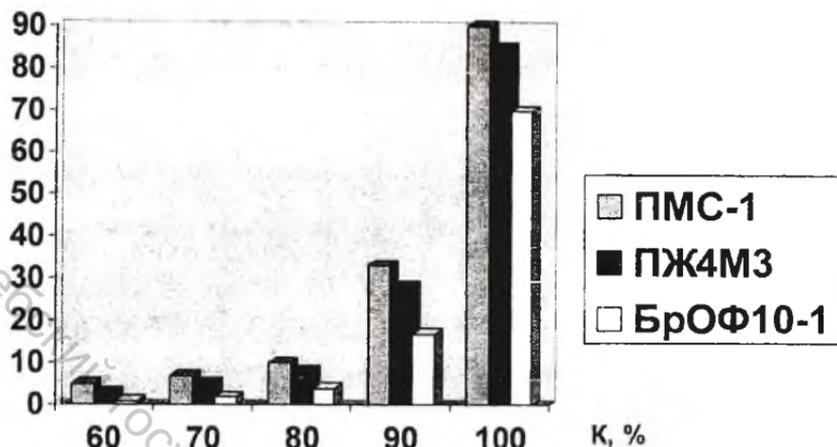


Рис. 3.5. Зависимость давления истечения от степени обжатия материала (T = 40 °C, W = 15%)

р, МПа

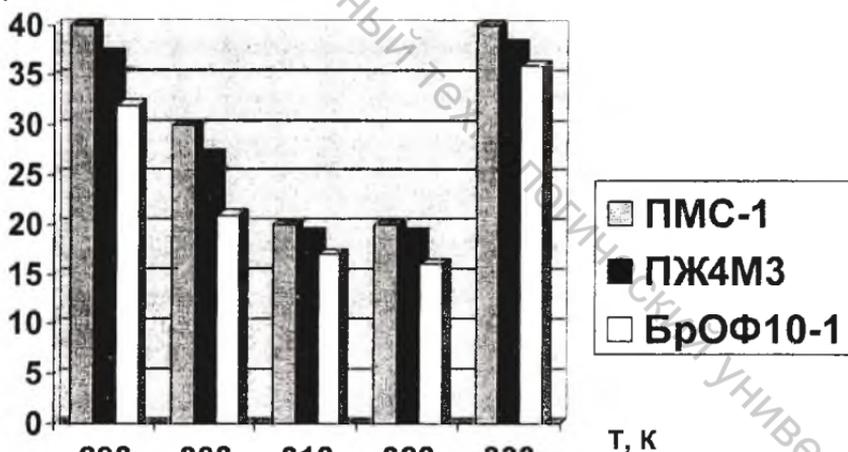


Рис. 3.6. Зависимость давления истечения от температуры материала (K = 80 %, W = 15%)

Структура сыпучего материала зависит от размера и формы его частиц, а также от добавок, вводимых в материал для улучшения технологических свойств. Разработаны устройства и методики исследования механиче-

ских свойств спеченных материалов [77], учитывающие особенности таких тел. В механике грунтов для их характеристики издавна используют пенетрометры — приборы, позволяющие по глубине проникновения стального конуса в грунт судить о его структурной прочности. Аналогичные исследования оказываются полезными и для порошковых материалов.

Структурную характеристику сыпучих тел изучает физико-химическая механика [78 – 79]. Появилась она задолго до порошковой металлургии, однако ее методы как нельзя лучше подходят для характеристики порошковых структур, в том числе и пластифицированных. Наиболее полезной характеристикой оказалась пластическая прочность структуры, впервые введенная в употребление академиком П.А. Ребиндером [80]. Само название этой величины революционно: в классической механике твердых тел пластичность и прочность являются понятиями-антагонистами.

По Ребиндери пластическая прочность структуры представляет собой максимальное из возможных касательных напряжений в материале. Для пластифицированных порошков она зависит от состава пластификатора и его концентрации в смеси, способа пластификации порошка и его влажности. Измеряют эту технологическую характеристику методом погружения конуса в материал на коническом пластомере [81]:

$$\tau_m = k_\alpha \frac{P}{H^2}, \quad [3.17]$$

где P — нагрузка, приложенная к конусу; H — глубина погружения конуса; α — угол при вершине конуса; k_α — постоянная конуса.

Пластическая прочность структуры оказалась полезной характеристикой при исследовании пластифицированных порошков. Она измерена для многих материалов, как со скелетной фазой (порошки с пластичными добавками), так и без нее [82]. Некоторые исследователи отмечают [83], что эта характеристика равна сопротивлению материала пластической деформации.

Такая методика позволяет измерять прочность структуры лишь на свободной поверхности. Подстановка этих значений в формулы, описывающие какой либо процесс деформации порошкового материала, будет приводить к ошибкам, так как в реальных устройствах материал обычно находится под нагрузкой. Этот недостаток устранен в устройстве [84], позволяющем создавать в исследуемом материале практически любое напряженно-деформированное состояние.

Схема измерения пластической прочности структуры изображена на Рис. 3.7. Конический индентор 1 внедряется под действием усилия F в образец 2, находящийся в цилиндрической матрице 3. Чтобы приблизить напряженное состояние в материале к рабочему, образец сжимают усилием P с помощью пуансонов 4. Эта нагрузка может быть приложена как по оси образца, так и с эксцентриситетом. В последнем случае используют сферические элементы 5 и пластины 6 со скругленной боковой поверхностью. После извлечения индентора с помощью измерительного микроскопа определяют диаметр d отпечатка и вычисляют глубину погружения конуса:

$$h = \frac{d}{2} \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}, \quad (3.18)$$

где φ — угол при вершине конуса.

Прочность структуры определяют по формуле

$$\tau_m = \frac{\cos^2 \varphi / 2 \cdot F}{\pi \operatorname{tg} \varphi / 2 \cdot h^2} \quad (3.19)$$

Нормальные и касательные напряжения в месте внедрения конуса вычисляют следующим образом

$$\sigma = \frac{4P}{\pi D^2}; \quad \tau = \frac{32 x_0 P}{3 D^2} \left[1 - \left(1 - \frac{2h}{D} \right)^2 \right], \quad (3.20)$$

где D и l — диаметр и длина образца соответственно; x_0 — радиальное смещение сферических элементов. Изменяя x_0 и P , варьируют напряженное состояние в месте измерения структурной прочности.

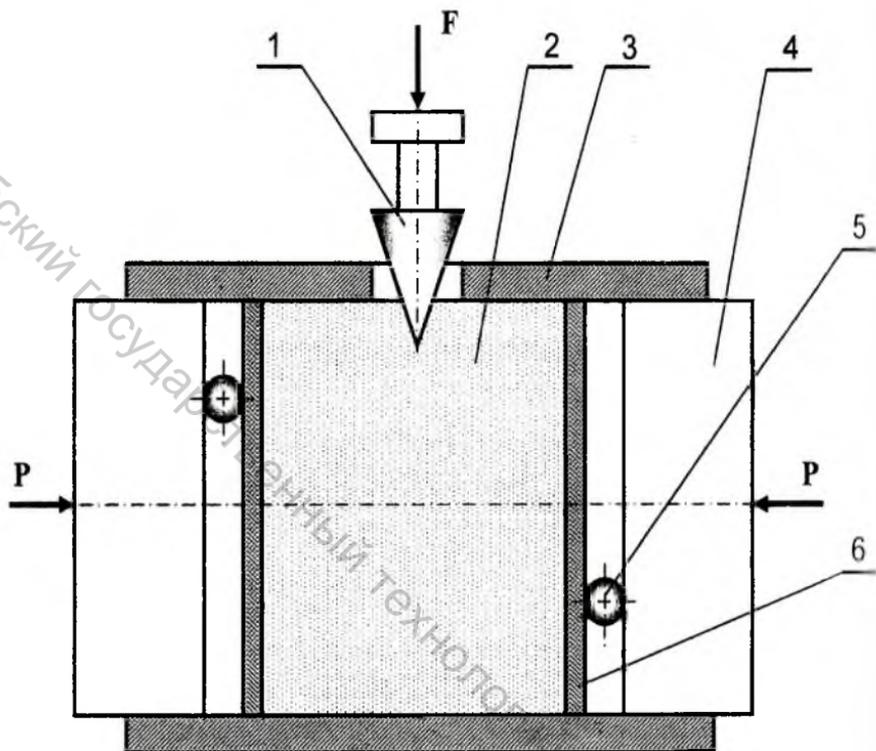


Рис. 3.7. Схема измерения структурной прочности

Результаты измерения пластической прочности структуры представлены на Рис. 3.8 – Рис. 3.10. Эта характеристика возрастает с увеличением давления прессования и уменьшается с увеличением концентрации пластификатора. С ростом количества парафина в материале различия между порошками уменьшаются и практически исчезают при концентрации пластификатора свыше 12% мас. Можно сказать, что свойства высокопластифицированных порошков определяются составом и количеством пластификатора, а не характеристиками порошкового материала.

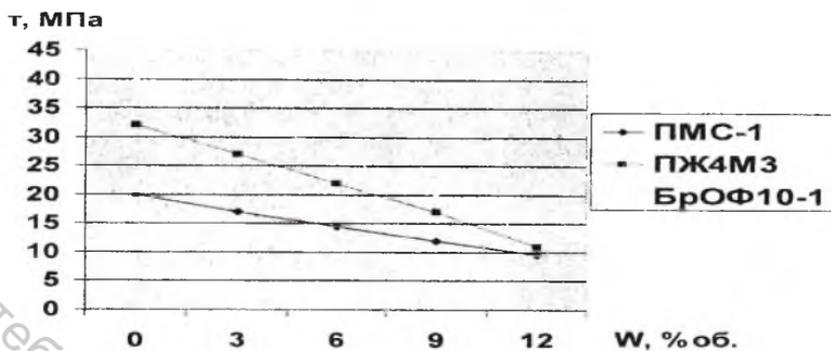


Рис. 3.8. Структурная прочность при давлении 30 МПа

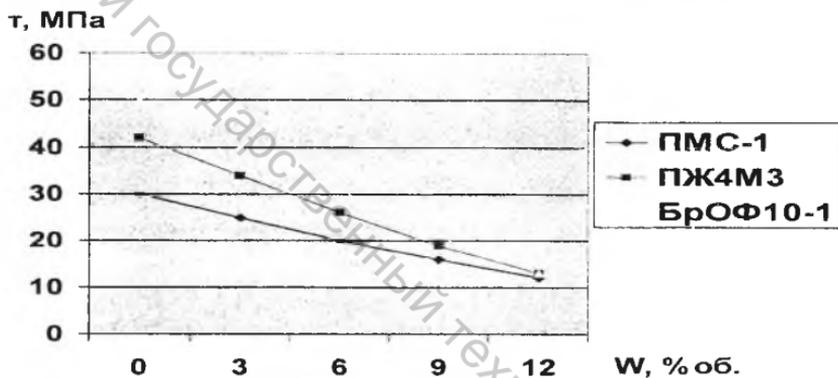


Рис. 3.9. Структурная прочность при давлении 60 МПа

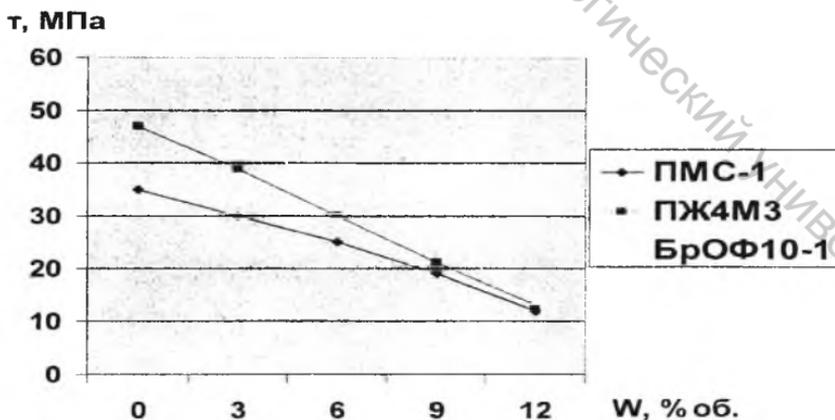


Рис. 3.10. Структурная прочность при давлении 80 МПа

ГЛАВА 4. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМОВАНИЯ ОСАЖДЕННЫХ ПОРОШКОВ

В предыдущей главе показано, что порошки, извлеченные из промышленных отходов, имеют пониженные технологические характеристики. Как правило, их способность образовывать прессовки недостаточна для применения традиционных методов формования порошковых материалов. Есть два пути решения этой проблемы. Первый заключается в рафинировании и восстановлении полученных порошков, доведении их химического состава и свойств до стандартных величин. При этом теряется главное преимущество осажденных металлов — их низкая стоимость.

Второй путь требует проведения дополнительных исследований, так как существует ряд изделий, которые можно изготавливать непосредственно из полученных путем осаждения порошков. Это изделия, не требующие высокой чистоты компонентов или позволяющие с выгодой использовать загрязняющие основной компонент металлы. Ниже описаны некоторые из разработанных технологий по получению таких изделий. Основная проблема, которую приходится преодолевать на этом пути — проблема формования. Осажденные порошки, как правило, обладают плохой прессуемостью и не позволяют получить прессовку сложной формы. Еще большие затруднения возникают при необходимости формования длинномерных изделий. Проблема, связанная с пониженной прессуемостью осажденных порошков, может быть решена введением в материал связующе-пластифицирующих добавок. Этот прием широко используется при формовании жестких непластичных порошков — твердых сплавов, керамики, химических соединений тугоплавких металлов.

В последнее время формование пластифицированных порошков находит применение для получения фасонных, тонкостенных или длинномерных изделий. Так, на кафедре "Машины и технологии высокоэффективных процессов обработки" Витебского государственного технологического

кого университета на протяжении ряда лет разрабатываются технологии и оборудование для непрерывного формования пластифицированных порошковых материалов. Ниже будет показано, что введение в осажденный порошок некоторого количества пластификатора (например, парафина или поливинилового спирта) позволяет решить проблемы, связанные с формированием любых, самых жестких и труднопрессуемых материалов. Некоторые дополнительные расходы, связанные с необходимостью введения и удаления пластификатора, при правильном выборе режима формования компенсируются снижением энергоемкости этого процесса, приближением формы заготовки к форме изделия.

Типовая технология получения изделий из осажденных порошков экструзией включает операции их пластификации, подготовки смеси к формованию, формования в мундштучной прессформе или шнеком, удаления пластификатора из прессовки и спекания изделия. В основе разработанных технологий лежит ряд оригинальных технических решений, многие из которых защищены авторскими свидетельствами на изобретения и патентами.

4.1. ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ С ПРОДОЛЬНЫМИ РЕБРАМИ

Схема формования трубчатых изделий с развитой внутренней и внешней поверхностью изображена на Рис. 4.1. Шнек 1 установлен в неподвижном корпусе 2 с бункером 3 для загрузки порошкового материала. На торце корпуса закреплена матрица 4, имеющая профиль, соответствующий профилю внешней поверхности будущего изделия. Внутренняя поверхность трубы формируется с помощью оправки 5, на которой закреплен калибрующий наконечник 6. Оправка установлена в сквозном осевом отверстии шнека и не вращается вместе с ним. В процессе формования вращающийся шнек продавливает пластифицированный порошок через зазор между матрицей и калибрующим наконечником. Оправка может быть установлена как неподвижно, так и с возможностью продольного перемеще-

ния. В последнем случае она увлекается в направлении прессования движущимся материалом; наконечник при этом отсутствует, а оправка по всей длине имеет профиль, необходимый для формирования внутренней поверхности трубы. Оправка фиксируется от возможного поворота.

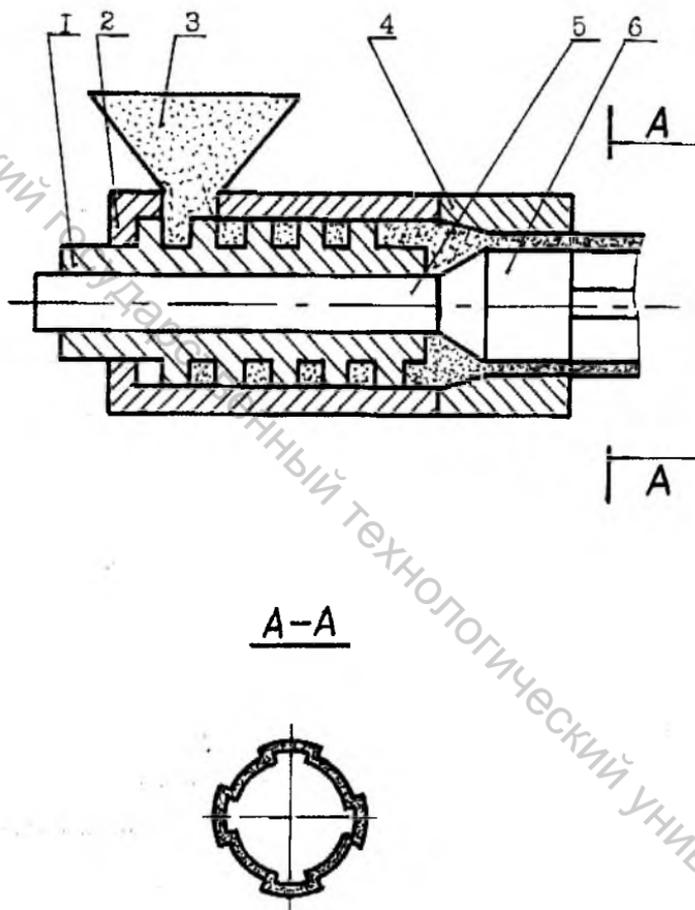


Рис. 4.1. Схема формирования труб с развитой поверхностью

Если необходимо получить трубу с гладкой внутренней поверхностью, наконечник закрепляют непосредственно на шнеке. В этом случае он вращается, дополнительно выглаживая и уплотняя поверхность прессовки. Такое вращение может приводить к скручиванию изделия; наружные про-

дольные ребра при этом превращаются в винтовые или даже срезаются. Такая схема отличается простотой реализации и позволяет формировать разнообразные трубчатые изделия постоянного по длине профиля.

При формировании сплошных изделий главная проблема — выравнивание плотности по сечению прессовки. Обычно середина оказывается плохо пропрессованной, особенно при больших размерах поперечного сечения изделия. Традиционные схемы формирования порошков на шнековых прессах не позволяют получить качественные изделия с поперечным размером более 10...15 мм. Особо остро эта проблема ощущается при формировании изделий сложного профиля. Неравномерность распределения плотности по сечению приводит к отслоению хорошо пропрессованных ребер от рыхлой сердцевины. Схема устройства [85], представленная на Рис. 4.2, позволяет частично решить задачу формирования сплошных крупногабаритных изделий.

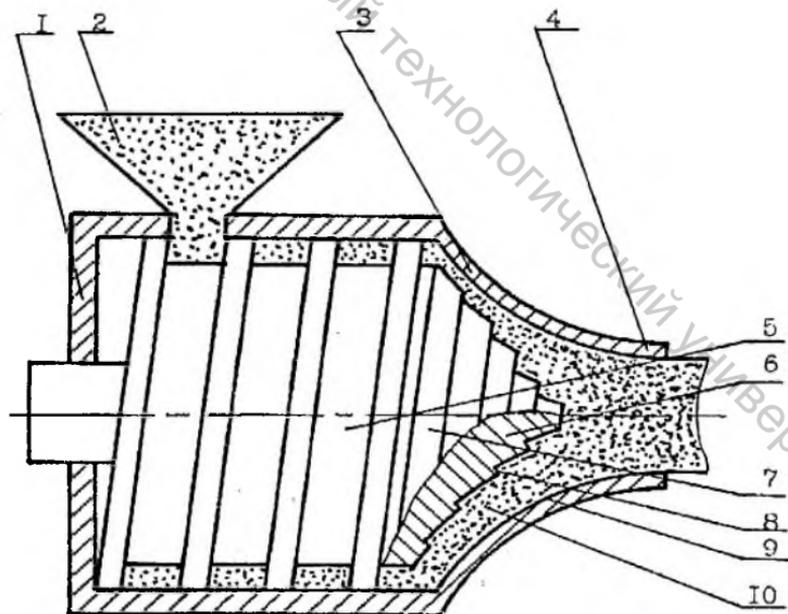


Рис. 4.2. Схема формирования сплошных профилей

На неподвижном корпусе 1 закреплен бункер 2 и матрица 3 с мундштучной частью 4. Внутри корпуса расположен шнек 5 с наконечником 6. Наконечник имеет спиральную нарезку 7, рабочая поверхность 8 которой расположена нормально образующей внутренней поверхности 9 матрицы. Зазор 10 между наконечником и матрицей плавно увеличивается от основания наконечника к его вершине. В процессе формования наконечник последовательно пропрессовывает внутренние слои изделия, выравнивая плотность по сечению. Такой прием позволяет увеличить поперечный размер прессовок до 40...50 мм при удовлетворительном качестве.

4.2. ФОРМОВАНИЕ ТРУБ С ВИНТОВЫМ ОРЕБРЕНИЕМ

Трубчатые элементы с наружными и внутренними винтовыми ребрами используются в фильтрах, теплообменниках и некоторых других изделиях. Методом холодной экструзии пластифицированного порошка такие трубы можно получить за один проход без дополнительной механической обработки. На Рис. 4.3 изображена схема устройства [86], позволяющего получать изделия с наружным и внутренним винтовым оребрением, а также с закрытым винтовым каналом, расположенным в стенке трубы (обычно используется для охлаждения). Внутри неподвижного корпуса 1 находится прессующий шнек 2 с калибрующим наконечником 3. Матрица 4 установлена с возможностью вращения от отдельного привода, связанного с ней через зубчатое колесо 5. Внутри матрицы имеется гибкий шнек 6, закрепленный на ней одним концом. При формовании прессующий шнек продавлиывает порошок между наконечником и матрицей, образуется трубчатая прессовка 7. Матрица вращается вместе с закрепленным на ней гибким шнеком, формирующим винтовой канал 8. Шаг винтового канала регулируется изменением соотношения угловых скоростей прессующего шнека и матрицы. В зависимости от этого соотношения гибкий шнек может быть растянут, сжат или не деформирован. Тип изделия (с ребрами или каналом) определяется диаметром гибкого шнека, а профиль винтового канала —

формой сечения его шипка. Чтобы избежать закручивания материала в зазоре между хвостовиком и матрицей, рекомендуется вращать их в разные стороны.

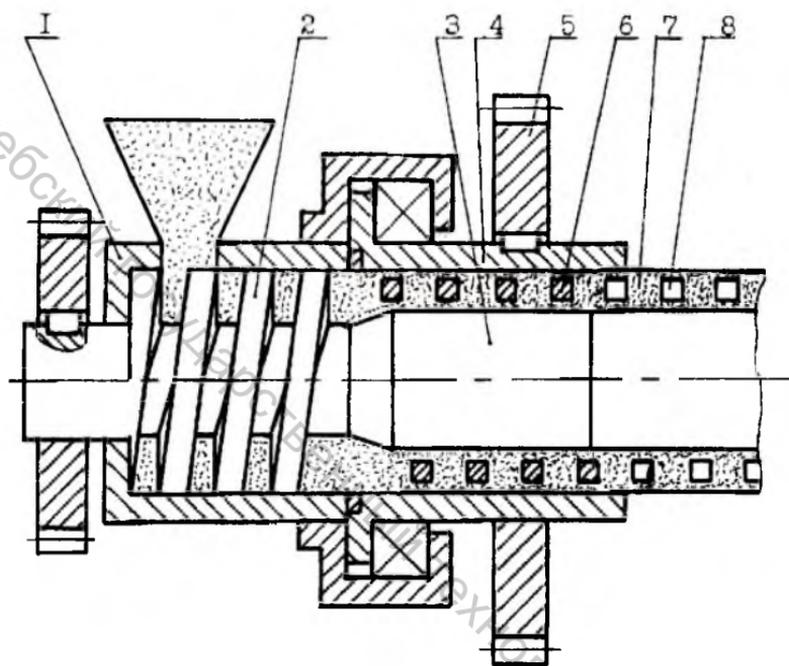


Рис. 4.3. Схема формирования изделий с винтовыми поверхностями

Экструзией пластифицированного порошка на шнековом прессе можно получать изделия из композиционных материалов, упрочненных винтовой арматурой [87]. Схема устройства, реализующего такой процесс, представлена на Рис. 4.4. Внутри цилиндрического корпуса 1 находится наружный полый шнек 2, в сквозном осевом отверстии которого установлен внутренний шнек 3. На торце внутреннего шнека закреплен дорн 5. Корпус снабжен двумя загрузочными бункерами 6 и 7, питающих порошками наружный и внутренний шнеки соответственно. Наружный шнек получает вращение от привода через зубчатое колесо 8, а внутренний — через колесо 9. Сквозное осевое отверстие наружного шнека, имеющее длину

l , состоит из трех частей: ступени большого диаметра D_6 , переходной ступени и ступени меньшего диаметра D_m . Длины этих ступеней обозначены соответственно l_1, l_2 и l_3 . Ступень большого диаметра выходит на торец 10 наружного шнека. Ее размер больше внутреннего диаметра D_6 винтовой нарезки II наружного шнека, а длина равна $1 \dots 5$ шагам t этой нарезки.

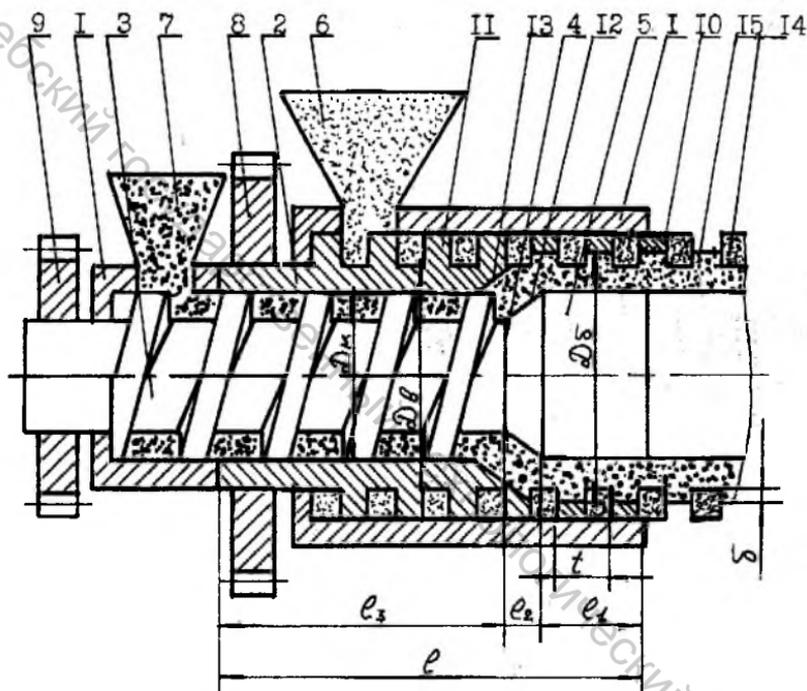


Рис. 4.4. Схема формирования изделий с винтовой арматурой

Внутренний шнек расположен в осевом отверстии наружного таким образом, чтобы хвостовик был погружен в него на глубину, равную длине ступени большого диаметра. При этом переходная поверхность 12 от хвостовика к внутреннему шнеку будет эквидистантна поверхности 13 переходной части осевого отверстия. Устройство работает следующим образом. Вращающиеся шнеки перемещают материал из бункеров в зону формирования. Наружный шнек подает порошок, из которого формируется винтовое ребро 14; внутренний шнек транспортирует материал, из которого об-

разуется тело изделия 15. Материал, попадая из бункера в винтовой канал наружного шнека, принимает форму, соответствующую форме этого канала. Затем он уплотняется и в зону формования поступает уже спрессованным. В зоне формования происходит соединение тела будущего изделия с арматурой. Пластифицированный порошок, подаваемый внутренним шнеком, заполняет все свободное пространство, имеющееся между ребрами и витками наружного шнека с одной стороны и хвостовиком — с другой. Частоты вращения шнеков выбираются таким образом, чтобы осевые скорости изделия и арматуры в зоне формования были одинаковы.

4.3. ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ ПЕРЕМЕННОГО ПРОФИЛЯ

Для формования изделий переменного по длине профиля разработана специальная матрица [88]. Схема формования таких изделий представлена на Рис. 4.5, а Рис. 4.6 поясняет конструкцию матрицы. Внутри корпуса 1 расположен шнек 2. На корпусе закреплен бункер 3 и обойма 4, внутри которой расположена матрица, состоящая из четырех подвижных кулачков 5 – 8. Внутренние поверхности 9 кулачков соединены таким образом, что очко матрицы в сечении имеет форму прямоугольника, размеры которого плавно уменьшаются в направлении движения материала. Кулачки соединены между собой с возможностью относительного перемещения по направляющим 10. На кулачках имеются элементы 11 с прямолинейными пазами 12, в которых установлены пальцы 13 и 14. Пальцы входят в углубления спиральной нарезки 15, имеющейся на торцовых поверхностях червячных колес 15 и 17. Колеса находятся в зацеплении с червяками 18 и 19. Шнек получает вращение через червячную пару 20. Такая матрица позволяет изменять профиль изделия непосредственно в процессе формования. Для этого вращают червяки 18 и 19, что вызывает синхронное перемещение кулачков. Вращение одного червяка позволяет изменять только один поперечный размер сечения, при одновременном вращении червяков изменяются сразу оба размера.

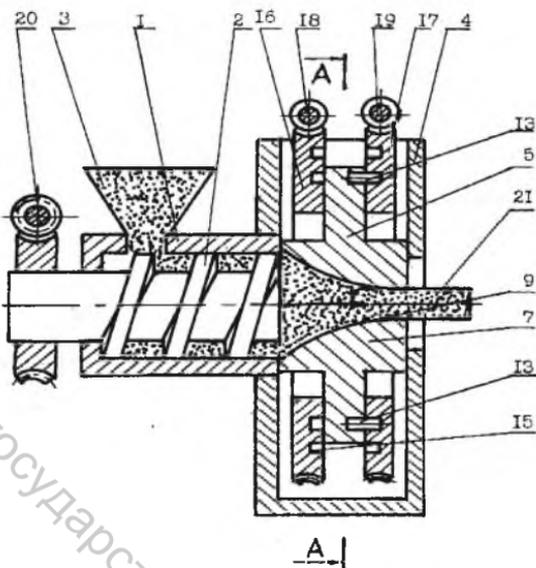


Рис. 4.5. Схема формирования изделий переменного профиля

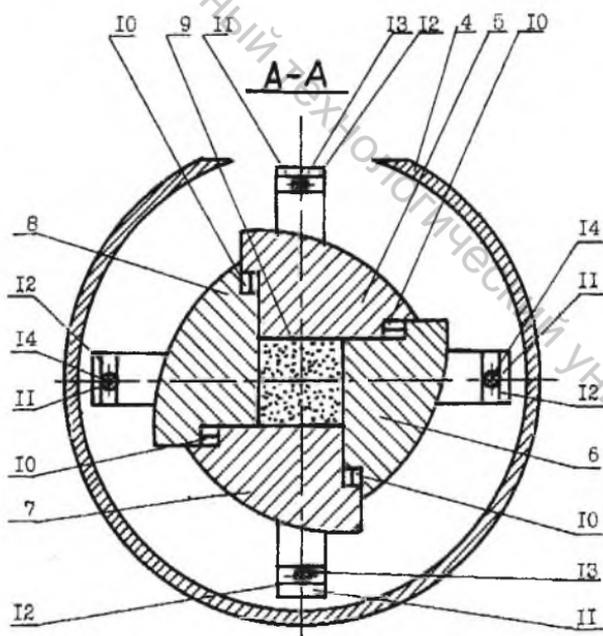


Рис. 4.6. Конструкция матрицы для формирования изделий переменного профиля

4.4. НАНЕСЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Формование шпунтовых покрытий экструзией на шнековом прессе технических трудностей не вызывает. Обрабатываемое изделие (труба, стержень или проволока) пропускается сквозь осевое отверстие шнека. В процессе формования оно протягивается принудительно или затягивается материалом без приложения внешних усилий.

Сложнее обрабатывать внутренние поверхности труб из-за их относительной недоступности. Разработан способ нанесения профилированных покрытий на внутренние поверхности трубчатых изделий [89 – 90], схема реализации которого изображена на Рис. 4.7.

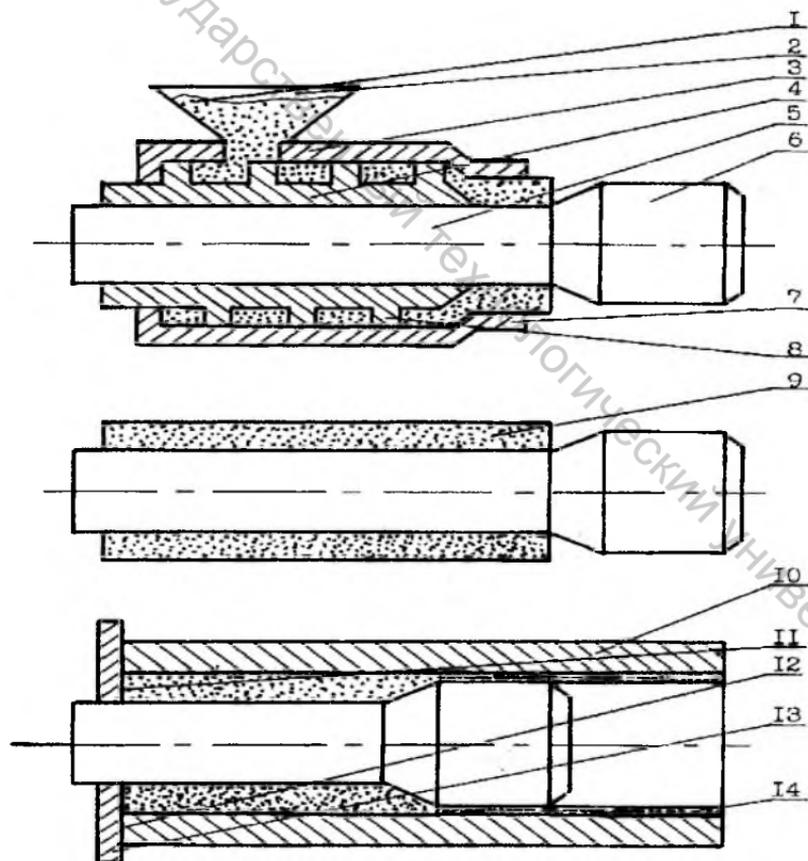


Рис. 4.7. Схема нанесения покрытия на внутреннюю поверхность трубы

Порошок 1 загружают в бункер 2 шнекового пресса 3. Внутри шнека 4 установлена оправка 5 таким образом, чтобы калибрующий хвостовик 6 находился со стороны матрицы 7. В процессе формования витки 8 вращающегося шнека продавливают материал через матрицу. Образующееся при этом наружное покрытие 9 на оправке перемещает ее в осевом направлении. Таким образом, на первом этапе наносят наружное покрытие на специальную оправку. Затем ее помещают внутрь обрабатываемой трубы 10. Зазор 11, образующийся между оправкой и торцом 12 трубы закрывают плитой 13 и протягивают оправку. При этом хвостовик напрессовывает покрытие 14 на внутреннюю поверхность трубы. Так можно обрабатывать не только цилиндрические, но и более сложные поверхности. В этом случае используют профилированную оправку и наконечник. Если труба имеет значительные погрешности формы, то размещение внутри нее прямой оправки с покрытием может вызвать проблемы (нарушение целостности слоя покрытия). В этом случае можно воспользоваться другим способом обработки внутренних поверхностей [91], позволяющим делать это за один проход, без предварительного размещения будущего покрытия на специальной оправке. Схема реализации способа изображена на Рис. 4.8.

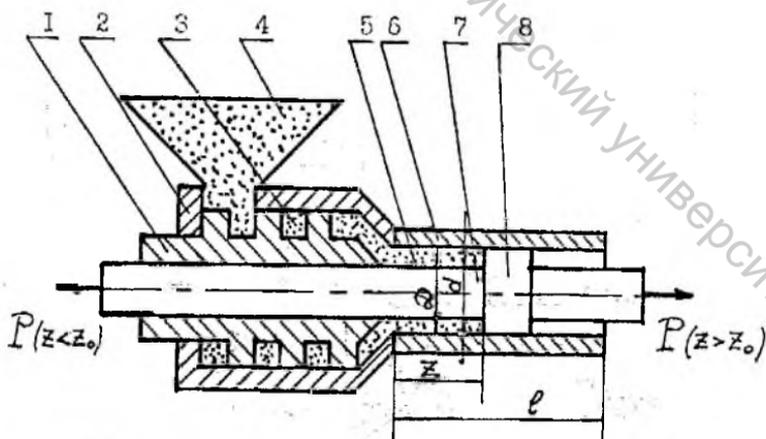


Рис. 4.8. Схема нанесения покрытия на внутреннюю поверхность трубы

Шнек 1, установленный в неподвижном корпусе 2, продавливает

пластифицированный порошок 3, поступающий из бункера 4, сквозь кольцевой зазор 5, обрамленный внутренней поверхностью трубы 6 и оправкой 7. Материал образует на оправке наружное покрытие и, воздействуя на ее поверхность и торцовую поверхность центрирующего наконечника 8, проталкивает оправку внутрь трубы. По достижении наконечником противоположного конца трубы, его меняют на дорн и оправку протягивают, напрессовывая покрытие на внутреннюю поверхность трубы. Сила трения материала о трубу возрастает с увеличением глубины погружения в нее центрирующего наконечника; поэтому к оправке прикладывают равномерно изменяющееся усилие, компенсирующее увеличение силы трения. Закон изменения этой силы можно получить, приравняв к нулю приращение усилия прессования при продвижении оправки внутрь трубы на величину dz :

$$dP_0 = dP_{mp} + dP = 0, \quad (4.1)$$

где P_0 — усилие прессования (действует на входном сечении трубы); dP_{mp} — приращение силы трения материала о внутреннюю поверхность трубы; dP — приращение усилия, прикладываемого к оправке.

$$dP_{mp} = \xi f p_0 dS_{mp}; \quad P_0 = \frac{4P_0}{\pi(D^2 - d^2)}, \quad (4.2)$$

где f — коэффициент трения материала о трубу; ξ — коэффициент бокового давления; p_0 — давление прессования; dS_{mp} — приращение площади поверхности трения; D — внутренний диаметр трубы; d — диаметр оправки.

Материал не трется о поверхность оправки, так как перемещается вместе с ней. Поэтому приращение поверхности трения равно увеличению площади контакта порошка и трубы:

$$dS_{mp} = \pi D dz \quad (4.3)$$

Искомое усилие находится из дифференциального уравнения

$$dP = -4\xi f \frac{D}{D^2 - d^2} P_0 dz, \quad (4.4)$$

общее решение которого

$$P = -4\xi f \frac{D}{D^2 - d^2} P_0 z + C \quad (4.5)$$

Постоянная интегрирования определена из граничного условия: если $z = 0$, то $P = P_0$, $C = P_0$. Закон изменения искомого усилия имеет вид

$$P = P_0 \left(1 - 4\xi f \frac{D}{D^2 - d^2} z \right) \quad (4.6)$$

Усилие, изменяющееся таким образом, обеспечивает возможность нанесения внутренних покрытий с равномерным распределением плотности на длинномерные изделия. На Рис. 4.9 изображен график зависимости усилия, приложенного к оправке, от глубины ее погружения в обрабатываемую трубу.

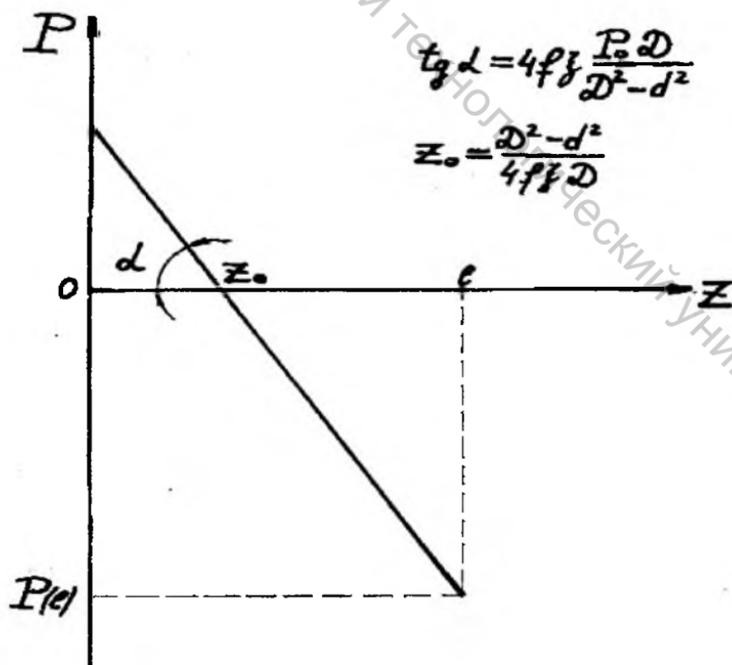


Рис. 4.9. Закон изменения усилия, приложенного к оправке

В самом начале формирования покрытия, при $z=0$, трение материала о поверхность трубы отсутствует и усилие прессования равно силе, приложенной к оправке. По мере продвижения оправки вглубь трубы сила трения нарастает, а усилие, приложенное к ней, соответственно уменьшается. В точке z_0 сила трения равна усилию прессования; при дальнейшем продвижении усилие, приложенное к оправке, меняется на противоположное.

Методом экструзии можно формировать весьма сложные покрытия, в том числе покрытия с винтовым оребрением [92]. Схема нанесения таких покрытий изображена на Рис. 4.10.

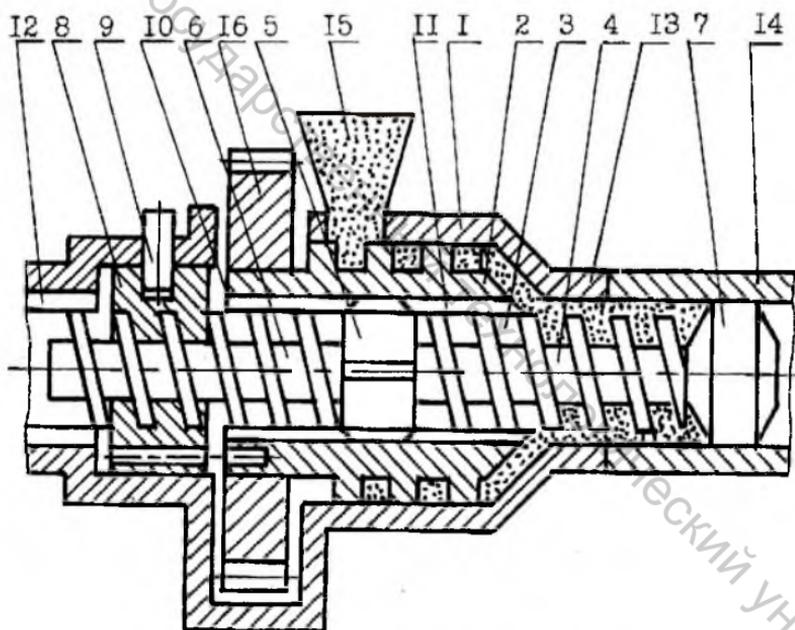


Рис. 4.10. Схема нанесения покрытий с винтовым оребрением

Внутри неподвижного корпуса 1 расположен полый шнек 2, в сквозном осевом отверстии 3 которого установлен внутренний шнек, состоящий из трех частей: формующей 4, направляющей 5 и опорной 6. На торце внутреннего шнека закреплен центрирующий наконечник 7. Опорная часть шнека, представляющая собой силовой винт, сопряжена с приводной гайкой 8, которая с помощью штифта 9 может крепиться на корпусе или на

торце 10 полого шнека. Направляющая часть внутреннего шнека соединена или с направляющими 11 полого шнека, или с направляющими 12 корпуса. На корпусе жестко закреплена матрица 13, к которой плотно прижата обрабатываемая труба 14. Пластифицированный порошковый материал поступает из бункера 15. Полный шнек получает вращение через зубчатое колесо 16. Для получения покрытия с винтовыми ребрами используют формующую часть внутреннего шнека с соответствующей винтовой нарезкой. На торце формующей части устанавливают центрирующий хвостовик и одевают на него обрабатываемую трубу, плотно прижав ее торец к матрице. Затем включают привод. Вращающийся полный шнек выдавливает пластифицированный порошок через зазор между матрицей и формующей частью полого шнека. Материал образует покрытие на формующей части внутреннего шнека, затекая в имеющуюся на ней винтовую нарезку. Вместе с полным шнеком вращается и внутренний шнек, соединенный с ним направляющими. Внутренний шнек получает также осевое перемещение в сторону обрабатываемой трубы от неподвижной приводной гайки. Угол подъема опорной резьбы выбирается таким, чтобы скорость этого перемещения была равна скорости экструзии. После выхода центрирующего наконечника из трубы привод выключают и наконечник снимают. Затем включают привод в обратном направлении. Внутренний шнек получает вращение от полого шнека и осевое перемещение от приводной гайки. В результате сложения этих двух движений формующая часть внутреннего шнека вывинчивается из нанесенного покрытия.

Возможно также формование гладких покрытий или покрытий с продольными ребрами. Для этого используют формующую часть шнека соответствующего профиля. Направляющую часть при этом соединяют с направляющими корпуса, а приводную гайку закрепляют на торце полого шнека. Центрирующий наконечник в этом случае имеет такой же профиль, как и внутренняя поверхность обрабатываемой трубы. Внутренний шнек получает осевое перемещение от приводной гайки, вращающейся вместе с

полым шнеком. Направляющая часть внутреннего шнека, соединенная с направляющими корпуса, предотвращает его проворот. В результате внутренний шнек перемещается в осевом направлении без вращения.

4.5. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОРОШКА И ПОДГОТОВКА МАТЕРИАЛА К ФОРМОВАНИЮ

Технология формования пластифицированных порошков мало зависит от химического состава и свойств исходного порошка. Она заключается в пластификации порошка, подготовке материала к формованию, экструзии, удалении пластификатора и спекании изделий. Перед экструзией в порошковый материал вводят пластификатор, количество и состав которого полностью определяют технологические свойства шихты. Так можно формовать самые разные порошки [93]: керамику, тугоплавкие металлы, нержавеющие и инструментальные стали, железоникелевые сплавы, карбид вольфрама. Экструзией пластифицированных порошков получают изделия сложной формы с хорошими механическими свойствами: корпуса часов, детали вычислительной и медицинской техники. Несмотря на большую усадку, возможно получение точных размеров при плотности изделий 95...99% [94].

К пластификатору предъявляются довольно жесткие требования. Кроме связующих, пластифицирующих и смазывающих свойств он должен быть дешевым и недефицитным, легко перемешиваться с порошком и легко извлекаться из прессовок, не препятствовать процессу спекания и не загрязнять готовых изделий. Применяют неорганические и органические пластификаторы. Неорганические пластификаторы используют при формовании тугоплавких соединений. Описан процесс мундштучного прессования порошка дисилицида молибдена, пластифицированного бентонитовой глиной [95]. Такая глина состоит из 65% SiO_2 , 20% Al_2O_3 и 15% H_2O ; ее концентрация в материале составляет 4...10%. Главным недостатком неорганических пластификаторов является невозможность их удаления из

прессовки. Они сильно загрязняют изделие, что ограничивает область применения таких добавок. К тому же надо считаться с химической активностью некоторых неорганических составляющих. Неорганические пластификаторы в порошковой металлургии широкого распространения не нашли. Значительно удобнее работать с органическими наполнителями. Изучены и описаны различные органические пластификаторы [96 – 97]: воск, парафин, поливиниловый спирт, раствор синтетического каучука в бензине, полиэтилен, оксид полиэтилена, раствор поливинилацетата в ацетоне, метакрилат в виде раствора в трихлорэтаноле, полиэтиленгликоль, раствор диатанагаминоэтилового эфира, алкилен янтарной кислоты, крахмальный клейстер, тефлон и стеарат, этиленстеарамид, поливинилбутирол, сульфитно-спиртовая барда, препарированная каменноугольная смола, меласса и многие другие.

Выбор основы для пластификатора чрезвычайно важен, поскольку эти вещества могут сильно загрязнить материал газами (кислородом, водородом, азотом) и углеродом при спекании. Описано [98] влияние трех наиболее распространенных пластификаторов на газосодержание никелевых сплавов. Установлено, что поливиниловый спирт и полиизобутилен в меньшей степени загрязняют материал, чем камфара, которая позволяет получать более прочные заготовки. Другие исследователи отмечают [99], что поливиниловый спирт не приводит к увеличению содержания кислорода в никелевых сплавах при спекании в вакууме и лишь незначительно загрязняет сплав углеродом. К сожалению, весьма распространенный в твердосплавной промышленности пластификатор — парафин — в этих сравнениях не участвовал.

Отмечается [100], что пластификаторы могут вносить в материал загрязнения, поэтому при их выборе следует соблюдать ряд условий. Так, пластификатор не должен реагировать с керамической и металлической фазами в процессе спекания, должен легко удаляться, не вносить вредных

примесей и способствовать получению более плотных изделий. Вследствие этого исключается применение какого-либо универсального пластификатора, пригодного для всех материалов. Таблица 4.1 содержит составы наиболее эффективных термопластичных связок. Это касторовое масло, олеиновая и стеариновая кислоты, а также пчелиный воск. Добавка пчелиного воска обеспечивает наибольшее снижение вязкости шликера и улучшает его литейные свойства [101]. Свойства шликера существенно влияют на упаковку частиц в прессовке.

Таблица 4.1

Рекомендуемые составы термопластичных связок для шликеров из порошков металлов и керамики (массовая доля, %)

Парафин	Олеиновая кислота	Пчелиный воск	Стеариновая кислота
95	5	0	0
97	0	0	3
94	0	6	0

Таблица 4.2 содержит данные о влиянии количества и состава пластификатора на величину коэффициента упаковки материала, приготовленного из порошка с размером частиц менее 1 мкм. Для получения заготовок используют состав, содержащий (4,5...7,0) % мас. пластификатора, состоящего из 85 % мас. парафина и 15 % мас. пчелиного воска. Заготовки формуют при температуре шликера (70...80) °С, температуре пресс-формы (20...30) °С и давлении 0,7 МПа.

Долгое время в порошковой металлургии при мундштучном прессовании использовался в качестве пластификатора пищевой продукт — крахмал [102]. Сейчас ему найдена замена — полиакриламид [103]. Восемипроцентный раствор этого вещества по свойствам близок к крахмальному клейстеру, а по цене — вдвое дешевле. Однако полиакриламид окисляет порошки на основе железа, а протекающая при этом химическая реакция лишает его пластифицирующей способности. Перспективно также применение поливинилового спирта и сульфата целлюлозы.

Значения объемной доли пластификатора в шликере и коэффициента упаковки керамических частиц в заготовках

Пластификатор	Объемная доля пластификатора, %	K_y
Парафин — канифоль	48	0,26
Парафин	44	0,28
Парафин — олеиновая кислота	43	0,29
Парафин — касторовое масло	40	0,30
Парафин — воск	34	0,39

Из органических пластификаторов наиболее универсальным является парафин. Он не дефицитен и обладает хорошей связующей, пластифицирующей и смазывающей способностями. Парафин легко удаляется из прессовки и почти не загрязняет изделие углеродом. Парафиновый пластификатор широко используют в твердосплавной промышленности, при производстве изделий из металлических порошков и других сыпучих материалов. На основе парафина создано множество пластифицирующих и связующих композиций. Формовать с парафином можно любые порошковые материалы, так как он химически инертен. Технологические свойства смеси можно изменять в широких пределах, изменяя количество вводимого пластификатора и температурный режим формования.

Введение в порошок 7...15% мас. парафина [104] позволяет уменьшить коэффициенты внешнего и межчастичного трения в 5...10 раз, а плотность материала увеличить с 62 % до 100 % (при давлении 100 МПа). Отмечается, что по достижении определенной концентрации пластификатора в порошке давление выдавливания резко уменьшается и становится возможной холодная экструзия материала. Даны рекомендации, основанные на многочисленных экспериментах, по нахождению этой концентрации, однако теоретические обоснования отсутствуют. Эффективность использования парафина можно заметно увеличить применением поверхностно-активных веществ [105]. Исследовано влияние олеиновой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$, пальмитиновой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ и стеариновой

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ кислот. Отмечается, что добавка 1% любой из этих кислот на каждые 5% парафина снижает давление прессования на 10 МПа. Другими словами, 1% поверхностно активных веществ заменяет 2...3% пластификатора (в известных пределах, конечно). Количество ПАВ, необходимое для плакирования всех частиц порошка мономолекулярным слоем, установлено в работе [106].

Подготовка смесей к прессованию — важная операция, без которой невозможно получение качественных заготовок. Пластичность материала зависит не только от выбранного пластификатора и его концентрации в материале, но также от способа введения добавки и влажности смеси [107]. Количество пластификатора в порошке может достигать по объему 50%, на качество изделий это не отражается. Дополнительное брикетирование и вакуумирование шихты позволяют еще более увеличить ее пластичность.

При производстве твердосплавных спиральных изделий (сверл, фрез, разверток) методом мундштучного прессования порошок пластифицируют следующим образом [108]. В него добавляют 6...15% мас. парафина в виде мелкой стружки, затем массу нагревают до температуры 80...120 °С и тщательно перемешивают. После этого ее продавливают через мундштук или многоканальную фильеру для гомогенизации (этой операции можно избежать [109] за счет применения ПАВ) и спрессовывают в цилиндрические брикеты. При формовании прессформу нагревают до 35...40 °С; экструзию осуществляют со степенью обжатия 94...99% и скоростью истечения материала 2...3 мм/с. Отмечается, что при использовании в качестве пластификатора парафина давление истечения минимально.

Пластификация тугоплавких соединений перед мундштучным прессованием подробно исследована [110] на примере порошка карбида циркония. Использовался пластификатор, состоящий из 40% парафина, 40% воска и 20% олеиновой кислоты (по массе). Содержание пластификатора варьировалось в пределах 34...45% (по объему). Отмечается, что при меньшем

содержании пластификатора экструзия не идет, а при большем возникают проблемы с его удалением и спеканием изделий. Для получения более однородной массы ее многократно продавливали на прессе через мундштук (весьма эффективная операция). После введения пластификатора и гомогенизации смеси получался материал, пригодный для холодной экструзии.

Другой распространенный пластификатор — крахмальный клейстер — вводят в порошок следующим образом [111]. Клейстер заливают в порошок и смесь длительно перемешивают на каландрах. Полученную шихту протирают через сито с ячейкой 2 мм и перемешивают для усреднения содержания пластификатора, затем сушат в вакуумном шкафу в течении двух часов при температуре 120 °С. Качество приготовления материала контролируют на капиллярном вискозиметре (измеряют вязкость).

Свойства пластифицированных порошковых материалов во многом зависят не только от количества и состава пластификатора, но также от способа его введения в порошок и качества перемешивания шихты. Дело в том, что пластификатор, даже при равномерном его распределении в материале, может по разному располагаться между частицами порошка. Наилучшим считается случай, когда каждая частица оказывается покрытой тонкой пленкой пластификатора. Для получения такого материала предложен способ пластификации [112], заключающийся в лакировании частиц порошка пленкой термопластичного материала. Лакирование осуществляют в камере, наполненной парами нагретого пластификатора. Холодные частицы порошка, попадая в такую камеру, конденсируют на себе пленку этого вещества и падают в поддон уже с нанесенным покрытием. После такой обработки порошок приобретает максимально возможную пластичность при фиксированном количестве пластифицирующей добавки. Некоторые тонкости пластификации порошковых материалов описаны в работах [113] и [114].

Более простой способ пластификации порошков предложен в статье

[115]. Железный порошок марки ПДЖ2М4 со средним размером частиц 100 мкм смешивали со стеаратом цинка непосредственно в процессе размола. Качество пластификации оказалось выше, чем при введении наполнителя в предварительно размолотый порошок. Исследования, однако, ограничились введением всего 2% пластификатора. Вероятно, при большем количестве органической добавки процесс размола затрудняется.

Иногда удобнее иметь дело не с порошковым, а с гранулированным материалом. Такой материал легче транспортируется шнеком, лучше поступает из бункера, стабильнее при хранении. Для гранулирования пластифицированных порошков предложено устройство [116], содержащее сферический шнек и неподвижный нож-сетку. Размер получаемых гранул регулируется выбором необходимой сетки. Работа устройства напоминает работу мясорубки, лишенной подвижного ножа; нарезка материала осуществляется за счет движения шнека.

Для получения пористых проницаемых изделий в порошок или пресовку вводят специальный наполнитель. Так, при изготовлении стальных фильтров [117], осуществляют пропитку материала синтетическим церезином в вакууме. Обработанные заготовки подвергают обезжириванию и последующему травлению в смеси кислот. Возможна также пропитка материала жидким легкоплавким металлом, что способствует сохранению открытой пористости при обработке резанием; после обработки металл удаляют испарением в вакууме.

Пластификация порошка для последующей экструзии смеси имеет свои особенности. В результате этой операции необходимо получить максимально пластичный материал. Отличительной особенностью такого материала является исчезновение в нем газовой фазы при сравнительно небольших давлениях. Количество пластификатора, которое необходимо ввести в порошок, можно рассчитать по формуле [118]:

$$c_n = \frac{\rho_{ni}(\rho_n - \rho)}{\rho_{ni}(\rho_n - \rho) + \rho_n \rho} \quad (4.7)$$

где ρ_{ni} , ρ_n и ρ — плотность пластификатора, пикнометрическая и насыпная плотности порошка соответственно. Это соотношение получено из расчета, что пластификатор должен занимать все межчастичное пространство находящегося в состоянии свободной насыпки порошка.

4.6. ФОРМОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

Пластифицированные порошки формируют дискретными и непрерывными способами. При дискретном формировании число циклов подачи шихты в прессформу соответствует числу циклов прессования [119] и размеры изделий ограничены в трех измерениях. В непрерывных способах подача шихты в зону формирования осуществляется независимо от числа циклов прессования и размеры изделий ограничены только в двух измерениях.

В современной технике постоянно растет потребность в изделиях сложных форм [120], обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками. Прежде всего, это детали из пористых материалов с развитой поверхностью: фильтрующие элементы обыкновенные [121 – 122] и повышенной прочности [123 – 124], детали теплообменных устройств [125 – 126], фитили тепловых труб [127], смесители и загустители [128], пламепреградители [129]. Применение пористых покрытий в теплообменных устройствах позволяет повысить коэффициент теплопередачи до 35% [130] и тепловой поток до 1.12 МВт/м² [131]. Выполнен расчет параметров винтового оребрения, обеспечивающего максимальную теплопередачу [132]. Такую сложную поверхность можно получить лишь экструзией пластифицированных порошков. Более простые кольцевые ребра могут быть получены накаткой [133].

Высокопористые электроды с оребрением [134] используют в электрохимии. Изготавливают их из нитрида титана, а продольные ребра увеличи-

вают прочность электродов, плотность которых не превышает 50%. Трубы и стержни с развитой поверхностью используют в пилотируемых космических кораблях в качестве топливных элементов, работающих на водороде и кислороде [135]. Получают такие изделия холодной экструзией порошковых материалов.

До сих пор самым распространенным способом изготовления порошковых изделий сложной формы является обработка резанием [136]. Резание пористых порошковых заготовок имеет ряд особенностей [137 – 138], связанных с их низкой прочностью и закрытием пор при обработке. Порошковые изделия относят к труднообрабатываемым, причем, чем выше пористость, тем труднее они поддаются резанию [139 – 140]. Заготовки для обработки резанием обычно получают экструзией пластифицированных порошков.

Актуальной задачей является формование спеченных проницаемых материалов [141 – 142]. Для получения изделий сложной формы из таких материалов иногда применяют следующий способ [143]. В порошок специальными приемами вводят повышенное количество парафина для увеличения прочности прессовок. После экструзии заготовки обрабатывают резанием и лишь затем спекают. Такая технология позволяет получать изделия практически любой формы, поверхностные поры при резании не закрываются, отсутствуют отходы и износ инструмента. Изделия, полученные резанием пластифицированных заготовок, имеют точность размеров и шероховатость поверхностей, недоступные для традиционных методов порошковой металлургии. Возможно получение изделий практически любой формы. Однако такая технология трудоемка, непроизводительна, плохо поддается автоматизации.

Наиболее распространенный способ соединения пористых металлов — сварка. Применяется аргонно-дуговая сварка плавящимся электродом, а также диффузионная и контактная сварка. Проблемы изготовления свар-

ных фильтров методом контактной сварки из листов коррозионностойкой стали, титана и никеля [144] подробно исследованы. Технология изготовления труб с винтовыми ребрами из САПа описана в статье [145]. Она заключается в прессовании брикетов на гидравлическом прессе, обтачивании их на токарном станке, экструзии этих брикетов, вакуумном отжиге и допрессовке. Полученные короткие трубы сваривают, получая изделие необходимой длины.

Простые заготовки, полученные экструзией, можно склеить и получить весьма сложное изделие [146]. Склеивание обеспечивает герметичность соединения при незначительном увеличении массы изделия. Однако клеевые соединения обладают низкой теплоустойчивостью (до 300 °С) и подвержены старению. Кроме того, клей затекает в поры, ухудшая свойства изделий. Этим же недостаткам подвержены и паяные соединения.

Близким к экструзии является формование изделий шликерным литьем, особенно если литье осуществляют под давлением [147 – 148]. Этот метод издавна широко используется в керамической промышленности, в последнее время его стали применять и в порошковой металлургии. Формование проводят без нагрузок или с небольшими нагрузками. Обычно применяют гипсовые формы; перспективными представляются пористые разъемные формы, изготовленные из металлических порошков. Процесс экструзии может быть активизирован вибрацией. Иногда виброуплотнение используют как самостоятельный метод формования труднопрессуемых порошков [149]. Вибрация облегчает выдавливание и улучшает равномерность загрузки материала из бункера. При использовании шнековых устройств экструзия становится стабильнее, количество аварийных остановок пресса уменьшается.

Во многих областях техники используются трубчатые изделия с развитой поверхностью. Они нужны, прежде всего, в теплообменных устройствах и фильтрах. Если одновременно с развитой поверхностью требуется

высокая пористость и проницаемость, то получение таких изделий возможно лишь методом экструзии пластифицированного порошкового материала. Формуют трубы с оребрением на сложных шнековых устройствах. Трубчатые изделия с наружными винтовыми ребрами можно формовать на двухшнековом прессе [150], шнеки в котором установлены соосно. Это устройство позволяет также получать армированные трубы, причем арматура в них расположена винтом. Такая ориентация волокон эффективна в устройствах, работающих под давлением. Еще шире технические возможности у устройства с гибким шнеком [151] — оно позволяет получать трубы как с наружным, так и с внутренним оребрением. Более того, в нем предусмотрена возможность формования изделий с закрытой винтовой полостью (по которой может прокачиваться, например, охлаждающая жидкость). Это устройство позволяет регулировать шаг винтовых ребер прямо в процессе формования. Принципиально решена также задача изготовления проницаемых гофрированных труб [152], хотя реализация ее представляется непростым делом.

Технически сложную задачу представляет собой формование покрытий на внутренних поверхностях трубчатых изделий. Такая необходимость может возникнуть в процессе изготовления тепловых труб, теплообменников, фильтров и некоторых других устройств. При большой длине трубы ее внутренняя поверхность становится относительно недоступной. Традиционно в порошковой металлургии покрытия получают припеканием свободнасыпанных порошков [153 – 154], напрессовкой с последующим припеканием [155], накаткой роликом-электродом с одновременным привариванием [156], обмазкой шликерами [157], центробежным формованием [158 – 159]. Все эти методы дискретны и позволяют получать либо гладкие покрытия, либо покрытия с незначительно развитой поверхностью. Значительно больше возможностей предоставляет использование пластифицированных порошков.

Нанесение покрытий на внутренние поверхности труб удобнее проводить в два этапа [160]. Сначала осуществляют формование наружного покрытия на специальной оправке методом экструзии. Оправка, представляющая собой стержень с дорном на конце, пропускается сквозь осевое отверстие шнека и выдавливается вместе с материалом. Затем ее помещают внутрь обрабатываемой трубы и протягивают. Дорн, расположенный на одном из концов оправки, напрессовывает покрытие на внутреннюю поверхность трубы. Операции нанесения покрытия на оправку и трубу можно совместить [161]. Если наносимое покрытие должно иметь развитую поверхность (например, в теплообменниках или фильтрах с большой грязеемкостью), эффективно использование двухшнекового устройства [162]. Оно обеспечивает нанесение внутренних покрытий с продольными и винтовыми ребрами. В устройстве предусмотрена обработка поверхностей различного профиля.

Технически сложной задачей является и формование изделий переменного по длине профиля. Решается она обычно экструзией материала через матрицу, образованную подвижными элементами, способными к синхронному перемещению. Например, материал можно непрерывно продавливать через матрицу, выполненную в виде четырех сопрягаемых внутренними поверхностями кулачков [163], связанных между собой механизмом перемещения. В процессе экструзии кулачки движутся в соответствии с заданной программой, образуя изделие переменного профиля. Вместо кулачков могут быть использованы подвижные ролики [164 – 165]. Известны и альтернативные решения [166], обеспечивающие получение изделий переменного профиля с повышенной плотностью и прочностью.

Метод формования материалов с органическими добавками идеально подходит для получения пористых изделий. После отгонки наполнителя остается проницаемая капиллярно-пористая структура, которая сохраняется и после спекания. Более сложные проницаемые изделия с большим ко-

личеством сквозных отверстий, необходимых для стока конденсата (например, в фитилях тепловых труб), можно получить методом центробежного формования [167]. Из пластифицированных порошков можно формировать и многослойные проницаемые изделия, используемые иногда в качестве фильтрующих элементов повышенной грязеемкости. Для этого удобно использовать многозаходный шнек с раздельной загрузкой витков разными материалами [168]. Специальная форма винтовой нарезки на выходе шнека обеспечивает надежное соединение слоев в биметаллическое изделие. Принципиально возможно получение изделий, состоящих более чем из двух слоев. Многослойные трубчатые изделия можно формировать также с помощью ступенчатого шнека [169]. Каждая ступень шнека в таком устройстве загружается принудительно своим порошком. Матрица изготовлена таким образом, чтобы не нарушать сформированную на шнеке многослойную структуру.

На шнековых прессах формуют композиционные материалы, армированные как непрерывными, так и дискретными волокнами. Дискретные волокна могут быть дополнительно ориентированы мощным магнитным полем [170], подобно тому, как это имеет место при производстве постоянных магнитов с большой коэрцитивной силой. Естественно, волокна должны быть ферромагнитными; желательно также, чтобы они обладали магнитной анизотропией.

Перед формированием рекомендуется измерить триботехнические характеристики материала, его структурную прочность и давление истечения через цилиндрический капилляр. Затем рассчитывают диапазон допустимых скоростей шнека и время достижения его элементами стационарных температур. Если формуют изделия с ребрами, то рассчитывают также допустимое отношение высоты ребер к их ширине. До того, как процесс формирования войдет в стационарный режим, получаемую прессовку рекомендуется возвращать на дробление, так как она имеет обычно пониженное каче-

ство и нестабильные свойства.

Наиболее типичные виды брака при экструзии пластифицированных порошков на шнековом прессе — срез ребер и скручивание (Рис. 4.11) изделий. И тот, и другой дефект возникает, если реальные параметры процесса формования заметно отличаются от расчетных. Скручивание изделий наблюдается в том случае, если матрица имеет недостаточную длину калибрующей части и не в состоянии полностью остановить вращение материала, естественно возникающее в шнековом прессе. Такой же брак получается, если скорость шнека выходит за верхнюю границу диапазона допустимых скоростей, полученного расчетным путем.



Рис. 4.11. Скручивание изделий из-за неправильно выбранных параметров режима формования

4.7. УДАЛЕНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА И СПЕКАНИЕ ИЗДЕЛИЙ

Обычно процедуру удаления термопластичных органических наполнителей совмещают со спеканием, что приводит к экономии электроэнергии и снижению трудоемкости изготовления изделий по сравнению с разделением этих процессов. Режим спекания при этом несколько усложняется за счет добавления изотермических выдержек и ограничения скорости нагрева на начальном этапе термической обработки [171 – 172]. Теоретиче-

ские проблемы спекания порошковых смесей с наполнителями подробно исследованы [173]. Описаны диффузионные модели порошковых смесей и количественные критерии степени их гомогенизации. Рассмотрены феноменологические явления объемного диффузионного роста при спекании смешанных порошковых объектов. Однако особенности спекания пластифицированных порошковых материалов не объяснены. В процессе спекания пластификаторы могут выгорать, коксоваться, возгораться либо оставаться без изменений [174]. Таблица 4.3 показывает содержание золы и кокса в органических пластификаторах.

Таблица 4.3

Содержание золы и кокса в органических пластификаторах

Пластификатор	Массовая доля, %		Отношение растворителя к растворяемому веществу
	Зола	Кокс	
Крахмальный клейстер	2,45	6,7	4:1
Раствор поливинилового спирта в воде	0,58	1,1	4:1
Парафин	0	0	—
Раствор парафина в бензине	0	0	2:1
Раствор парафина в бензоле	0	0	2:1
Раствор каучука в бензине	0,94	1,5	10:1
Раствор бакелита в спирте	...	50	10:1

Видно, что и в этом случае парафин оказывается вне конкуренции. Загрязнение изделий углеродом зависит не только от используемого пластификатора, но и от режима спекания. Минимальное загрязнение наблюдается при нагреве изделий до 400...450 °С на воздухе — пластификатор выгорает. Если прессовки сразу нагревают в защитной атмосфере, то количество вносимого в изделия углерода равно содержанию кокса в сухом пластификаторе. Широко распространенный пластификатор — синтетический каучук — удаляют следующим образом [175 – 176]. Изделия помещают в графитовую лодочку и засыпают графитовой крупкой. Садка в печь

производится при температуре 500...600 °С и дается тридцатиминутная выдержка. За это время пластификатор полностью выгорает. Затем печь продувают инертным газом, дальнейшее спекание производят в атмосфере водорода. Спеченные изделия имеют пористость 20...25%.

Термообработка прессовок, полученных экструзией из порошков тугоплавких соединений, пластифицированных смесью воска с парафином [177], проходит в два этапа. На первом этапе удаляют пластификатор в вакуумной печи, которую нагревают до 350 °С и делают двухчасовую выдержку. На втором этапе спекают изделие в печи с графитовым нагревателем в среде аргона. Использование вакуумной печи обеспечивает удаление пластификатора из прессовок, что предохраняет печь для спекания от загрязнения продуктами термического разложения пластификатора. Это дорогое решение гарантирует высокое качество получаемых изделий. Оборудование для совмещения операций удаления пластификатора и спекания изделий выпускается в промышленных масштабах. Современные печи для депарафинизации и предварительного спекания снабжены вакуумноцеревиновым насосом и графитовым нагревателем [178].

При исследовании процесса удаления пластификатора обычно контролируют массу образцов [179], что связано с рядом неудобств. Термопластичные пластификаторы при нагреве разжижаются, прессовка теряет прочность и ее трудно взвешивать. Кроме того, такая методика не позволяет изучить процесс миграции жидкого пластификатора в дисперсную засыпку. Перспективна методика контроля за процессом удаления пластификатора по изменению электропроводности материала [180 – 181]. В экспериментах использовался пластификатор, состоящий из парафина с добавкой полиэтилена (5...7%, против седиментации). В железный порошок ПЖБМ вводили 15...20% мас. такого пластификатора и прессовали брикеты. При нагреве брикетов до 50...55°С наблюдалось уменьшение металлических контактов, а при температуре 55...130°С происходило удаление жидкого

пластификатора в дисперсную засыпку (каленный оксид алюминия). При нагреве до 150°C в течение двух часов удалялось 70% органики. Затем заготовки нагревали со скоростью 200°C в час до температуры спекания (1000...1100°C). Усадка составила всего 1...1.5%, а пористость изделий — 50...60%. Сделан вывод: основная часть пластификатора переходит в адсорбент в жидком состоянии.

Влияние органических пластификаторов — крахмала и полиакриламида — на процесс спекания железных и стальных порошков хорошо изучено [182]. Установлено, что крахмал не оказывает заметного влияния на процесс спекания железа и сталей. Полиакриламид увеличивает усадку и прочность изделий; это лучший пластификатор для формования порошков коррозионностойких сталей. Однако применение его для порошков железа и обыкновенных сталей чревато чрезмерным их окислением. Удаляются эти пластификаторы относительно безболезненно. Иногда совмещение операций спекания и удаления пластификатора нежелательно, так как требует специального оборудования, защищающего внутреннее пространство печи от продуктов разложения органики. Кроме того, при совмещении операций пластификатор безвозвратно теряется, а выделяющиеся газы загрязняют атмосферу. Избежать неприятностей позволяет предварительное удаление пластификатора перед спеканием. Для этого можно использовать высокочастотное электрическое поле и действие капиллярных сил [183]. Собранный пластификатор может быть использован повторно.

Частичное удаление пластификатора иногда возможно уже на завершающем этапе формования. Так, при изготовлении фильтрующих элементов с переменной пористостью по сечению, удаление пластификатора из периферийных слоев заготовки совмещено с процессом формования [184]. Отгонка идет по наружной поверхности тонкостенного изделия, поэтому удается удалить практически весь пластификатор. В каком-то смысле это идеальный процесс формования пластифицированных порошков: после

прессования пластификатор тут же удаляется и на выходе оказывается заготовка без посторонних добавок. Получить изделия переменной пористости по толщине возможно и принципиально другим способом [185].

Спекание крупногабаритных прессовок с термопластичной связкой затруднено резким уменьшением прочности изделия при нагреве. Это приводит к изменению формы заготовки и даже ее разрушению под действием собственного веса. Если порошок, из которого сделано изделие, ферромагнитен, проблема деформации может быть решена использованием поддерживающего магнитного поля [186]. Так как магнитные свойства материала по мере его нагрева изменяются, предусмотрено плавное увеличение напряженности поддерживающего магнитного поля вплоть до точки Кюри, непосредственно перед которой делают изотермическую выдержку.

При формовании порошков на шнековом прессе выделяется большое количество теплоты, которая обычно уходит в окружающую среду без ощутимой пользы. Из-за этого увеличивается энергоемкость экструзии, делая ее неконкурентоспособной по экономическим показателям. Высокая энергоемкость процесса формования — главный недостаток шнековых устройств. Оказывается, этот недостаток иногда можно превратить в достоинство [187]. Если трение материала о формообразующие поверхности усилить искусственно, то выделяющейся теплоты может хватить для спекания прессовки непосредственно после ее формования — из пресса выходит готовое изделие. Более того, тепловыделение на разных участках можно регулировать, обеспечив возможность вращения не только шнеку, но и цилиндру, в котором он установлен. Матрица устройства, реализующего этот способ, также может вращаться, что регулирует тепловыделение на самом ответственном участке.

Формующий инструмент может двигаться весьма сложно [188]. Это также приводит к дополнительному тепловыделению и спеканию материала. Возможность регулировки температуры обеспечивается путем измене-

ния режимов формования. Получено соотношение, которое, по замыслу авторов, поможет правильно рассчитать скорость движения инструмента. Дополнительным источником тепла может быть также специальный роторнож [189], разрезающий полуфабрикат на пластины перед экструзией. Изделия, полученные таким способом, имеют повышенную плотность. Вращение матрицы еще более расширяет его технические возможности [190].

Совмещение операций формования и спекания возможно и на дисковых экструдерах, где в результате интенсивного трения материала об инструмент выделяется много тепла. Впервые это использовали японцы при производстве порошковой проволоки [191]. Температура материала в процессе прессования достигает 300...700 °С, этого достаточно для спекания некоторых порошков. На выходе изделие быстро охлаждают, и материал не успевает окислиться. При совмещении операций формования и спекания время, необходимое для спекания, значительно сокращается. Процесс диффузии интенсифицируется высоким давлением и касательными напряжениями в материале, как при сварке трением. Время спекания и окисление материала минимальны, к тому же зона спекания изолирована от окружающей среды и может быть насыщена газами-восстановителями, выделяющимися из органических наполнителей.

Подводя итог, можно отметить, что основные этапы технологии формования и спекания пластифицированных порошков проработаны достаточно хорошо. И все-таки в промышленном производстве пластифицированные порошковые материалы используют неоправданно редко. Вероятно, причиной этого является не только консерватизм, но и отсутствие хороших методик, позволяющих грамотно проектировать новые технологические процессы и оборудование.

Использование в качестве пластификатора парафина накладывает ряд ограничений на скорость нагрева при спекании изделий. Обычно удаление парафина совмещают с процессом спекания изделий [192 – 193]. Для

этого прессовку медленно нагревают на воздухе до температуры 450°C; парафин при этом разлагается и удаляется в виде газов. Воздушная атмосфера позволяет уменьшить загрязнение спеченных изделий углеродом. Если такая обработка не проводится, а заготовки сразу нагреваются в защитной атмосфере, то количество углерода в изделиях будет максимально и соответствует содержанию кокса в сухом пластификаторе. Такой способ удаления парафина обладает рядом недостатков. Разложившийся при нагревании пластификатор нельзя вернуть в производство; при нагреве на воздухе даже до указанной температуры прессовка может окисляться; процесс спекания затягивается; выгорающий парафин загрязняет печь и атмосферу (хотя есть специальные печи, позволяющие избежать загрязнения). Кроме того, подавать восстановительную атмосферу в нагретую печь нельзя, необходима предварительная продувка инертным газом. При выгорании парафина могут происходить мелкие разрушения структуры прессовки из-за его закипания внутри материала. Особенно эти разрушения заметны на изделиях сложной формы. Избежать указанных недостатков позволяет разработанный способ удаления пластификатора из прессовки [194]. Заготовку, представляющую собой брикет из порошка и парафина, помещают в высокочастотное электрическое поле, нагревающее только диэлектрическую фазу. Парафин, находящийся близко к поверхности изделия, мгновенно испаряется. Его место занимает пластификатор, находящийся глубже и выступающий на поверхность под действием капиллярных сил. Процесс продолжается до удаления основной массы парафина из заготовки. Порошковый материал нагревается незначительно, до температуры 50 – 60 °С. Этого достаточно для плавления пластификатора без заметного окисления порошка, защитной атмосферы не требуется.

Спекание пластифицированных парафином заготовок обладает рядом особенностей, связанных с повышенной усадкой при удалении парафина и значительной потерей прессовкой прочности во время этого процесса. Особенно неприятна повышенная деформация заготовки при спека-

нии изделий сложной формы. Для уменьшения деформации используют приемы, увеличивающие площадь опоры прессовки и уменьшающие контактные давления на опорных поверхностях. К таким приемам относятся применение засыпок из химически инертных к порошку материалов, использование опорных оправок для трубчатых изделий и т.д. Однако спекание крупногабаритных прессовок, обладающих значительным весом, все-таки представляет достаточно сложную техническую задачу. Для крупных прессовок из пластифицированных ферромагнитных порошков предложен способ спекания [195], позволяющий уменьшить деформацию изделия в процессе удаления парафина.

ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ОСАЖДЕННЫХ ПОРОШКОВ

Проведенный анализ позволил выявить (в основном по г. Витебску) существование изделий, замена традиционных материалов в которых на дешевый осажденный медный порошок даст заметный экономический эффект без проведения дорогостоящих операций по рафинированию и восстановлению извлеченной из отходов меди. Прежде всего, это облицовочные пластины электроконтактов, используемые в троллейбусах. В настоящее время такие пластины изготавливают из сплава, состоящего на 85% из серебра и на 15% из окиси кадмия. Вес пластины 15 – 20 грамм в зависимости от типоразмера (используют пластины 20x16 мм, 20x20 мм и 20x25 мм), стоимость — около 2 долларов за штуку (данные ВТТУ на январь 1998 г.). Срок эксплуатации одной пластины в среднем 2 месяца, что составляет 6 штук на троллейбус в год. Медная пластина, изготовленная из осажденного порошка в условиях мелкосерийного производства, стоит около 50 центов. Предварительно проведенные испытания показали, что при содержании меди в изделии 95 – 97% срок его работы составляет тоже около 2 месяцев.

Другая группа изделий, где использование полученного порошка представляется перспективным, — это нерасходуемые электроды для контактной сварки и контактодержатели к ним. Их изготавливают сейчас из стандартной прутковой меди. Электроды представляют собой наконечники различной формы массой 100 – 200 грамм. Используются они в основном на предприятиях, выпускающих железобетонные изделия, для точечной сварки арматуры. Стоимость такого электрода (как и контактодержателя) — около 1 доллара (по данным АО «Горизонт», г. Витебск). Замена его на электрод, изготовленный из осажденного медного порошка, по предварительным оценкам позволит сэкономить около 50 центов на штуке. Перечисленные детали далеко не исчерпывают всю номенклатуру изделий, кото-

рые можно получать из осажденного порошка без его рафинирования.

5.1. КОНТАКТОДЕРЖАТЕЛИ ДЛЯ КОЛЛЕКТОРНЫХ МАШИН ТРОЛЛЕЙБУСОВ

Контактодержатели представляют собой прямые (Рис. 5.1) или изогнутые (Рис. 5.2) пластины с центральным отверстием или проточкой соответственно. Они должны обладать хорошей электропроводностью и достаточной для длительной работы контакта прочностью. К контактодержателям припаиваются облицовочные пластины и получаются готовые контакты. Как показали испытания, для изготовления контактодержателей вполне пригоден медный порошок, полученный из отходов гальванического производства. Если спекание изделий проводится в восстановительной атмосфере, то можно даже не заботиться о предварительном рафинировании и восстановлении осажденной из отходов меди.



Рис. 5.1. Прямые контактодержатели



Рис. 5.2. Изогнутые контактодержатели

Для формования контактодержателей была спроектирована и изготовлена экспериментальная установка, состоящая из трех комплектов форм для прессования и калибрования контактодержателей, облицовочных пластин электроконтактов и электродов для контактной сварки.

Прессформа для прессования детали “Контактодержатель” состоит из матрицы 1 и двух пуансонов: верхнего 2 и нижнего 3. Прессформа работает по схеме одностороннего прессования за счет приложения усилия к верхнему пуансону. Она изготовлена из штамповой стали для холодного деформирования, что обеспечивает высокую износостойкость. Для выпрессовывания удаляют нижний пуансон и верхним пуансоном выталкивают изделие из прессформы, предварительно поставив ее на специальное кольцо. Общий вид этой прессформы и вспомогательных деталей показан на Рис. 5.3.



Рис. 5.3. Прессформа для формирования контактодержателей

Прессформа для калибровки детали “Контактодержатель” состоит из матрицы 1, пуансонов: верхнего 2 и нижнего 3. Матрица содержит два элемента: собственно матрицу и бандаж. Для предотвращения разрушения матрицы и повышения ее стойкости, она запрессовывается в бандаж по ширине с натягом. При калибровке необходимо применение смазки. Изделие “Контактодержатель” сначала обжимается между пуансонами, при этом верхний пуансон профилирует поверхность изделия, затем оно проталкивается вниз через матрицу. В результате калибрования достигается высокая точность размеров и чистота поверхностей деталей. Кроме того, происходит упрочнение деформируемого поверхностного слоя. Общий вид калибровочной прессформы показан на Рис. 5.4. Там же видны вспомогательные детали и несколько контактодержателей с дополнительно просверленными отверстиями для их крепления. На фотографии видно, что профиль контактодержателя формируется непосредственно при прессовании без дополнительной механической обработки, а вот отверстие под резьбу оказывается проще просверлить, чем усложнять конструкцию прессформы дополнительными элементами.

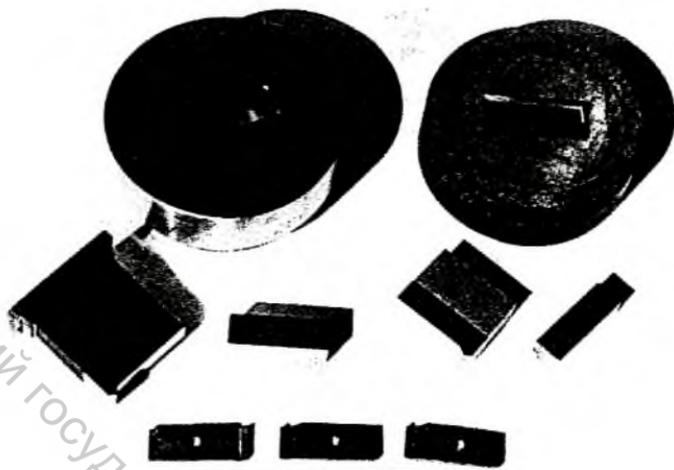


Рис. 5.4. Прессформа для калибровки контактодержателей

5.2. ОБЛИЦОВОЧНЫЕ ПЛАСТИНЫ ЭЛЕКТРОКОНТАКТОВ

К облицовочным пластинам, в отличие от контактодержателей, предъявляются жесткие требования. В соответствии с ГОСТ 14312-69 эти элементы относятся к подвижным коммутирующим контактам. По величине коммутируемого тока облицовочные пластины относятся к средненагруженным контактам (ток до 1000 А), а по рабочему напряжению — к низковольтным (напряжение до 1000 В).

Физико-химические процессы, протекающие на рабочих поверхностях контактных деталей электрокоммутирующих аппаратов при замыкании-размыкании электрических цепей и при прохождении электрического тока через контактные детали в замкнутом состоянии, вызывают необратимые изменения материала на рабочих поверхностях контактов и в их объеме. Характер изменений, величина охваченной ими площади и глубина их распространения определяются количеством энергии, выделяющейся на этих поверхностях. Количество энергии в виде джоулева тепла, выделяющегося в объеме контактных деталей и на их рабочих поверхностях в замк-

нумом состоянии, зависит от величины тока, удельного сопротивления материала контактов, величины их переходного сопротивления и времени прохождения тока. Под действием этого тепла происходят рекристаллизация и разупрочнение материала выступов на контактных поверхностях, их пластическая деформация под контактным нажатием. Значительный разогрев материала в отдельных точках поверхности контактов способствует не только сглаживанию неровностей, но и их залипанию. Нагрев способствует также появлению пленок — продуктов взаимодействия материала поверхности контактов с окружающей средой.

Количество энергии, выделяющейся на рабочих поверхностях контактов при замыкании и размыкании электрической цепи, зависит от ее параметров: силы тока, напряжения и мощности источника тока. Эти факторы определяют форму и длительность электрического разряда. Если параметры электрической цепи обеспечивают возможность возникновения и горения электрической дуги, то в зоне ее непосредственного воздействия на рабочую поверхность контактов — под опорным пятном — развиваются чрезвычайно высокая температура (до 20000°C) и давление (до 1,0 кПа). Такой мгновенно появившийся локально действующий источник тепла расплавляет и испаряет небольшой, ограниченный вследствие погасания дуги или ее перемещения по поверхности контакта, объем материала. Сопровождающие электрическую дугу термические напряжения, термоупругая волна, электродинамические усилия, взрывообразные выделения адсорбированных на поверхности контактов и растворенных в металле газов и давление в столбе дуги, направленное радиально к ее центру, приводят к интенсивному испарению и разбрызгиванию расплавившегося материала, механическому отторжению и выбросу отдельных частиц не расплавившегося, деформированного и охрупченного металла.

В результате сдвиговых усилий, направленных радиально от центра кратера к периферии, размягченный металл перемещается и образует валик

кратера. Поверхность контакта вокруг кратера покрывается застывшими и закристаллизовавшимися брызгами, каплями конденсата металлических паров и отторгнутых твердых частиц. В результате перемещения дуги при последующих коммутациях электрического тока на поверхности контактов появляются новые кратеры или их комплексы, трещины и отколы как следствие усталостных явлений, связанных с термическими и другой природы напряжениями на поверхности контактов.

В процессе работы в аппарате на контакты действуют три группы факторов, оказывающих влияние на разрушение контактов, что в конечном итоге приводит к нарушениям работы коммутирующего аппарата в целом. *Электрические факторы:* электрический ток, напряжение, вид тока; мощность источника тока; нагрузка цепи (омическая, емкостная или индуктивная). *Механические и конструкционные факторы:* количество и частота срабатывания, контактное давление, межконтактное расстояние, скорость перемещения контактов, способ дугогашения; геометрические размеры контактов. *Физико-химические факторы:* состав, давление, температура окружающей среды.

В результате воздействия указанных выше факторов контакты могут не замкнуть в нужный момент электрическую цепь из-за нарушения проводимости между контактами или не разомкнуть цепь в связи с их свариванием. Из-за повышенного переходного сопротивления между контактами в замкнутом состоянии может произойти перегрев их и окружающей среды, что вызовет аварийную ситуацию. Могут возникнуть перенапряжения, которые приводят к разрушению токопроводящих элементов и самого аппарата. Каждый из указанных выше факторов способен при отклонении от заданных значений привести аппарат к отказам. Выбор материала для контактов затруднен тем, что необходимо в одном материале реализовать многообразный и противоречивый комплекс свойств, диктуемых службой контактов.

Частично удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам для электрических контактов, вольфрам, молибден, рений, тантал и графит. Они имеют наиболее высокие теплофизические свойства и значения критической силы тока и напряжения, весьма высокую работу выхода электронов и потенциал ионизации. Коррозионная стойкость их невелика, но окислы летучи и не отлагаются на контактных поверхностях. Однако эти материалы обладают существенными недостатками: они недостаточно электро- и теплопроводны, отличаются невысокой термостойкостью и пластичностью. Поэтому под действием механических и термических усилий контакты из этих металлов склонны к усталостному разрушению.

Серебро, медь, золото, платина, палладий обладают хорошими электро- и теплопроводностью, пластичностью и высокой коррозионной стойкостью (кроме меди); однако их теплофизические свойства невысоки, поэтому они не отличаются хорошей электроэрозионной стойкостью.

Используя методы порошковой металлургии, можно получить такой псевдосплав, который будет обладать совокупностью свойств, казалось бы, несовместимых в одном материале. Псевдосплавы можно определить как гетерогенную систему, представленную компонентами, не растворяющимися ни в жидком, ни в твердом состоянии. К этим материалам могут быть отнесены неравновесные системы, фазовые составляющие которых не взаимодействуют или слабо взаимодействуют друг с другом в широком интервале температур, сохраняя в смеси свои индивидуальные свойства. Такой псевдосплав может иметь требуемый набор свойств вследствие аддитивности свойств отдельных фазовых составляющих. Преимущество порошкового псевдосплава заключается в том, что только такой материал может расходовать избыток тепла, выделяемого в опорных пятнах электрической дуги, на плавление и испарение легкоплавкого компонента. Эффективность процесса обусловлена тем, что плавящаяся фазовая составляющая удерживается в порах тугоплавкой матрицы благодаря капиллярному

давлению. Это свойство определяется состоянием границ раздела фаз; его можно регулировать небольшими добавками легирующих примесей, а также изменением микроструктуры псевдосплава. Увеличение содержания одного из компонентов псевдосплава (например, более тугоплавкого до 50% и более) создает условия для формирования из него каркаса. Поры и капилляры этого каркаса могут заполняться легкоплавким и легкоиспаряющимся компонентом. Варьируя при прессовании содержание компонентов в смесях в отдельных частях объема прессуемой детали, можно получить изделия, комбинированные из разных материалов.

Для низковольтных контактов используют серебро, серебросодержащие сплавы и широкий класс псевдосплавов на основе серебра. Контакты из чистого серебра обладают низким переходным сопротивлением. В то же время серебро обладает низкой электроэрозионной стойкостью и склонностью к сульфидной коррозии, имеет низкие прочностные характеристики и низкую износостойкость при трении. Наиболее распространенными электроконтактными материалами для низковольтных сильно- и среднеточных аппаратов являются псевдосплавы на основе серебра с добавками Ni, Co, Fe, W, Mo, окислов, тугоплавких соединений (карбидов вольфрама или молибдена) и графит.

Во всех случаях для получения материала с высокими тепло- и электропроводностью и хорошей пластичностью, для контактов сильно-, средне- и слаботочных низковольтных аппаратов используется серебро как основа материала. Серебро в них должно играть роль матрицы, в которой в виде отдельных дисперсных включений или цепочек располагается второй компонент.

Кроме бинарных псевдосплавов, в качестве материала для электрических контактов используют и тройные системы, в которых третий компонент вводится для улучшения адгезии на межфазных границах и смачивания (Ni, Co, В и др.), создания отдувного эффекта при воздействии дуго-

вого разряда (CdO , PbO_2 , MoO_3), повышения стойкости против сваривания и истирания (графит, дисульфид молибдена и др.) или для дисперсно-упрочняющего эффекта (Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , CdO , TiO_2).

В слабонагруженных цепях для электрических контактов используют серебро, золото, платину, палладий и сплавы на их основе. Эрозионную стойкость и сопротивление механическому износу этих металлов повышают либо путем легирования и последующего выделения остаривающих примесей, либо деформацией изделий в условиях глубокой вытяжки при температурных режимах, исключающих рекристаллизацию. Для повышения температуры рекристаллизации в материал вводят различные добавки или дисперсные фазы, обладающие более высокими теплофизическими и прочностными свойствами, чем основа, и не взаимодействующими с ней. Методы порошковой металлургии дают возможность (путем твердофазного спекания с последующей деформацией) получить материалы с гетерогенной структурой. Таким образом, главная трудность при выборе состава для облицовочных пластин — высокая стоимость и дефицитность основных составляющих псевдосплавов. Так, от основного компонента — серебра — сразу пришлось отказаться по экономическим соображениям.

Прессформа на изделие "Пластина облицовочная" состоит из матрицы, нижнего пуансона, верхнего пуансона и упора. Общий вид этой прессформы приведен на Рис. 5.5.

Прессование производится следующим образом. Накладываемая сверху на матрицу деталь "Упор" служит для ограничения хода верхнего пуансона. Сначала производится подпрессовка деталью "Пуансон нижний", а окончательное прессование и профилирование детали "Пластина облицовочная" производится при прессовании деталью "Пуансон верхний". Затем деталь "Упор" снимается и спрессованный брикет выталкивается верхним пуансоном. На нижней фотографии видны также три облицовочных пластины.



Рис. 5.5. Прессформа для формования облицовочных пластин

Изготовлены изделия четырех составов (Таблица 5.1), общий вид которых представлен на Рис. 5.6. Образцы из чистой меди исследованы для сравнения, так как ее сейчас используют в Витебском трамвайно-троллейбусном управлении для изготовления облицовочных пластин.

Витебский государственный технический университет



Рис. 5.6. Облицовочные пластины электроконтактов

Химические составы образцов облицовочных пластин

№	Марка	Cu, %	W, %	C, %	Cd, %
1.	Cu-W	70	30		
2.	Cu-Cd	99			1
3.	Cu-C	95		5	
4.	Литая медь	100			

Таблица 5.2 содержит параметры режимов формования и спекания изделий. При прессовании прессформа смазывалась мылом. Спекание проводилось в атмосфере диссоциированного аммиака в течение 3 часов.

Таблица 5.2

Параметры прессования и спекания псевдосплавов

№	Состав	Давление прессования, МПа	Температура спекания, °С
1.	Cu-W	400	1100
2.	Cu-Cd	400	800
3.	Cu-C	300	800

5.3. ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ КОНТАКТНОЙ СВАРКИ

В настоящее время электроды вытачивают из медного прутка (медь М1, М2 или М3 ГОСТ 1535-71). Работают они на одноконтатных и многоконтатных машинах для точечной сварки марок МТ1614, МТ161674, МТ1613, МТ161844, МТ32, МТМС 10Х35 по ГОСТ 297-73. К электродам предъявляются довольно жесткие требования: высокая тепло- и электропроводность, высокотемпературная твердость и прочность на сжатие, низкая склонность к свариванию и окалиностойкость. Номинальный сварочный ток в перечисленном оборудовании составляет 9-16 кА. В наиболее тяжелых случаях медь заменяют на специально легированные бронзы. Внешне электроды представляют собой наконечники цилиндрической, призматической и конической форм.

Главная задача, которую пришлось решать при выборе материала для изготовления опытной партии электродов — минимизировать их стои-

мость при сохранении эксплуатационных характеристик. Поэтому они изготовлены из дешевого медного порошка, полученного из отходов гальванического производства. Состав и свойства этого порошка приведены выше. Хочется отметить, что добавки железа и других элементов, остающихся в материале после осаждения, приближают этот порошок по составу к бронзам. Общий вид изготовленных электродов представлен на Рис. 5.7.

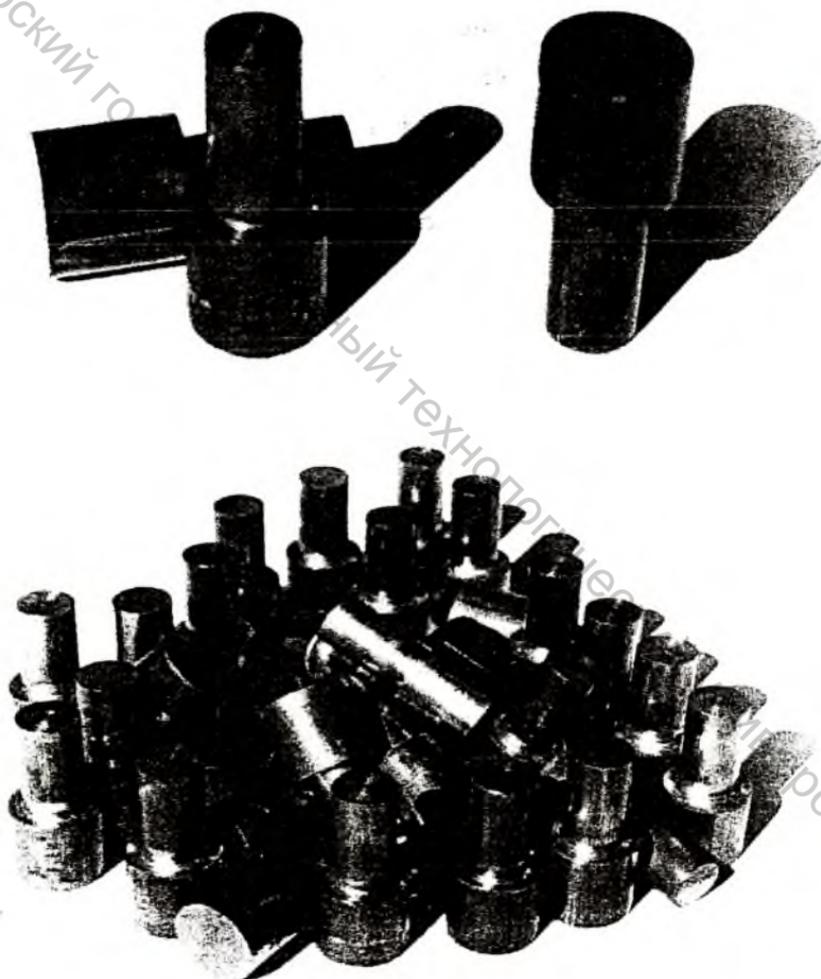


Рис. 5.7. Электроды для контактной сварки

Комплект оснастки для изготовления изделия “Электрод” состоит из прессформы и штампа для выдавливания. Прессформа и штамп, в свою очередь, состоят из матрицы и двух пуансонов. Матрица собирается путем запрессовки детали “Вставка” в деталь “Бандаж” по посадке с натягом. Это делается для предотвращения разрушения и повышения стойкости вставки.

Спрессованный брикет выталкивается пуансоном сверху. Предусмотрена возможность формования заготовок из пластифицированного порошкового материала методом холодной экструзии. Для этого в матрице имеется специальное отверстие, через которое выдавливается пластифицированный порошок. Матрица для формования электродов изображена на Рис. 5.8, а штамп — на рис. Рис. 5.9. Рядом со штампом виден также готовый электрод для точечной контактной сварки.

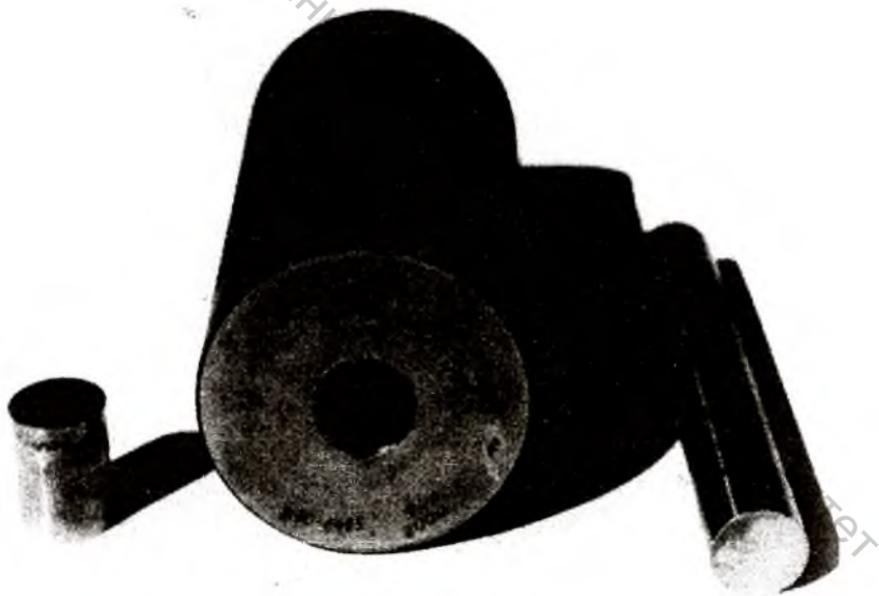


Рис. 5.8. Прессформа для формования электродов

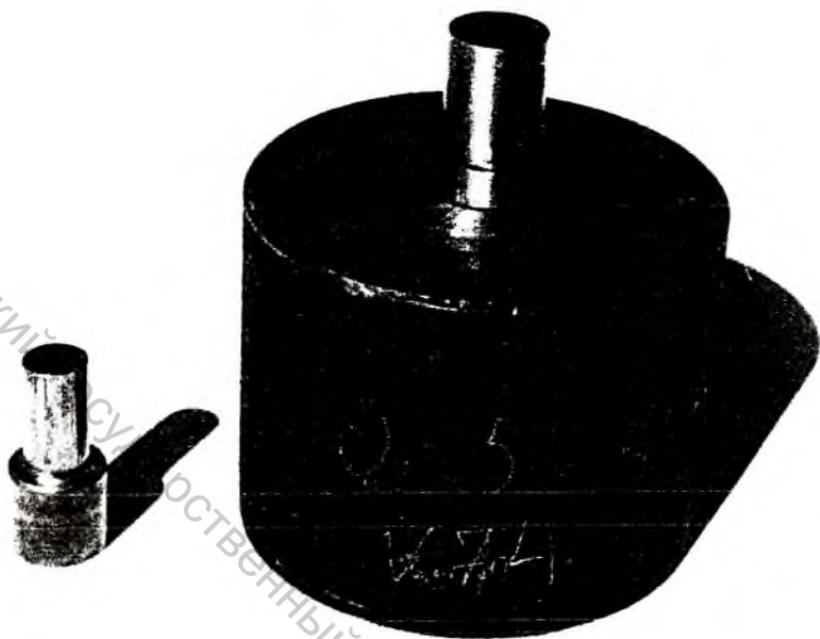


Рис. 5.9. Штамп для калибровки электродов

5.4. СВОЙСТВА МЕДНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Изготовленные изделия были подвергнуты всесторонним исследованиям с целью выяснения их физических, механических и эксплуатационных свойств.

Физико-механические свойства. Физические свойства медных контактодержателей и электродов соответствуют свойствам аналогичных изделий, полученных методом порошковой металлургии из стандартных медных порошков. Это объясняется высоким содержанием меди в осажденном порошке и незначительном влиянии примесей. Таблица 5.3 содержит информацию о физических свойствах облицовочных пластин, а Таблица 5.4 — о свойствах контактодержателей и электродов для точечной сварки.

Физические свойства облицовочных пластин

№	Марка	Плотность, т/м^3	Электросопротивление, мкОм*м
1.	Cu-W	10,4	0,022
2.	Cu-Cd	8,7	0,023
3.	Cu-C	7,0	0,04
4.	Литая медь	8,9	0,017

Несколько неожиданным оказалось повышенное электросопротивление третьего образца, несмотря на то, что оба компонента по отдельности обладают хорошей электропроводностью. Вероятно, это связано с большим количеством загрязнений, выделяющихся по границам зерен, а также плохим электрическим контактом частиц в спеченном материале. Этот образец имеет также наименьшую плотность.

Как видно из таблицы, наибольшую прочность и твердость имеют электроды, полученные из порошка. Это связано с двухпроходной технологией прессования, позволяющей увеличить плотность и механические свойства изделий. Кроме того, некоторое улучшение механических свойств и снижение электропроводности связано с наличием загрязнений (в основном железа), что приближает материал по составу к бронзам.

Таблица 5.4

Физико-механические свойства контактодержателей и электродов

Свойства	Контактодержатели из осаждаемого порошка	Электроды из осажденного порошка	Изделия из литой меди
Плотность	8,7	8,8	8,9
Временное сопротивление, МПа	240	280	260
Относительное удлинение, %	45	40	60
Твердость, НВ	38	41	38
Электросопротивление, мкОм*м	0.020	0.022	0.0174

Эксплуатационные свойства. Для выяснения эксплуатационных свойств полученные изделия были подвергнуты испытаниям в условиях, максимально приближенных к рабочим. Электроконтакты испытаны на специальном стенде, представляющем собой списанный троллейбус с исправной электрической частью. Электроды для контактной сварки испытаны в производственных условиях на машине для точечной сварки арматуры марки МТ1613. На Рис. 5.10 показаны контакты для подвижного электро транспорта до стендовых испытаний, а на Рис. 5.11 — после.



Рис. 5.10. Контакты до испытаний



Рис. 5.11. Контакты после испытаний

Испытания проводились до полного износа контактодержателей, каждый из которых выдерживал смену от 20 до 40 облицовочных пластин. Таблица 5.5 содержит результаты испытаний облицовочных пластин, а Таблица 5.6 — результаты стендовых испытаний контактодержателей

Таблица 5.5

Результаты стендовых испытаний облицовочных пластин

Материал пластины	Количество соединений до разрушения
Cu-W	240000
Cu-Cd	180000
Cu-C	140000
Литая медь	120000

Таблица 5.6

Результаты испытаний контактодержателей

Материал контактодержателя	Количество соединений до разрушения
Осажденный порошок	2100000
Литая медь	3600000

Наилучшую стойкость показали пластины из псевдосплава Cu-W. Именно этот материал будет использован при организации промышленного производства электроконтактов. Вызывает интерес также дешевый заменитель литой меди — псевдосплав Cu-C, который показал более высокие результаты, чем литая медь. Вероятно, доработка технологии изготовления облицовочных пластин из этого материала позволит увеличить его стойкость на 20...30%. Контактдержатели, изготовленные из медного проката, показывают стойкость в 1.7 раза большую, чем порошковые изделия. Если учесть, что материал, извлеченный из отходов производства, дешевле стандартной меди раз в пять, то по соотношению цена/качество предпочтительным представляется использование порошкового материала.

Таблица 5.7 содержит результаты промышленных испытаний электродов из осажденного порошка. Для сравнения таким же испытаниям под-

вергнуты электроды из литой меди (Таблица 5.8), которые традиционно используют для сварки арматуры.

Таблица 5.7

Максимальное число контактов порошковых электродов в зависимости от силы рабочего тока и давления, тыс. раз

Рабочее давление, кН	Рабочий ток, кА			
	10	12	14	16
5	140	130	110	80
6	100	90	80	65
7	80	72	66	56
8	70	65	60	48

Таблица 5.8

Максимальное число контактов литых электродов в зависимости от силы рабочего тока и давления, тыс. раз

Рабочее давление, кН	Рабочий ток, кА			
	10	12	14	16
5	140	132	120	100
6	107	94	90	80
7	84	78	75	70
8	75	68	68	56

Сравнивая результаты, можно отметить, что на малых и средних токах электроды из осажденного порошка практически не уступают стандартным. И лишь на больших токах (16 кА) электроды из литой меди показывают стойкость, на 20% большую, чем предлагаемые изделия. По соотношению цена/производительность изготовленные электроды превосходят стандартные в 3...5 раз.

5.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

По результатам исследования изготовлена и внедрена в производство опытно-промышленная установка для изготовления медных контактодержателей, облицовочных пластин электроконтактов и электродов для контактной сварки методом экструзии пластифицированных порошков.

Установка содержит оборудование для осаждения медного порошка из жидких гальваноотходов, шнековый пресс для формования изделий и электропечь для их спекания. Экономический эффект от эксплуатации установки на малом научно-производственном и внедренческом предприятии «Технология и оборудование для экструзии» (г. Витебск) за период 2000 – 2001 гг. составил 17 000 000 рублей (в ценах, действующих на 1.10.2001 г.). Промышленная партия электродов для контактной сварки внедрена в производство на заводе КПД СРУП «Витебского ДСК». Экономический эффект от эксплуатации электродов за период с 3.01.2001 г. по 3.01.2003 г. составил 14 000 000 рублей, что соответствует годовому эффекту в 7 000 000 рублей.

Кроме экономического эффекта внедрение этой технологии сопровождалось и экологическим эффектом. Улучшение экологической обстановки достигается за счет сокращения сброса соединений меди и уменьшения автомобильных перевозок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Количество сухих гальваноотходов, извлекаемых из очистных сооружений Республики, по объему соизмеримо с небольшим комплексным месторождением цветных металлов. Разработка этого «месторождения» — актуальная задача, решение которой позволит избавиться от ряда экономических и экологических проблем. Переработка отходов не требует наличия добывающей промышленности и значительных капитальных затрат.

По составу гальваноотходы богаче цветными металлами, чем руды месторождений. К тому же они, как правило, содержат сразу комплекс ценных металлов, таких как никель, медь, олово. Технически проблема извлечения металлов из отходов не сложнее извлечения металлов из руд, так как и в руде, и в отходах они находятся в виде аналогичных химических соединений.

Анализ количества и состава промышленных отходов наводит на мысль о целесообразности строительства специализированного предприятия, обеспечивающего централизованную их переработку. Оно должно обеспечивать извлечение металлов как из жидких отходов, так и из гальваношламов. При этом приоритет должен быть отдан переработке жидких отходов, так как нет смысла в затратах на строительство и эксплуатацию очистных сооружений на промышленных предприятиях; практичнее сразу вывозить образующиеся жидкости на переработку.

В перспективе строительство предприятия по комплексной переработке гальваноотходов позволит избавиться от многочисленных их захоронений, окружающих крупные города и ухудшающих экологическую обстановку. Возможна также поставка отходов из соседних государств. Введение же участка по предварительной подготовке сырья позволит перерабатывать и другие металлосодержащие отходы, сходные по составу с гальваническими (например, отходы литейного и металлорежущего производства, жидкие отходы кожевенной промышленности).

ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние природной среды Беларуси за 1996 год: Сб. информ. материалов / Под ред. В.Ф. Логинова. — Мн., 1997. — 256 с.
2. Разработать процесс обработки отходов для экстракционно-каталитического процесса с целью извлечения цветных металлов, получения синтетического газа и керамики: Отчет о НИР. — Мн.: Белорусский научно-исследовательский центр «экология», 1997.
3. Помосов А.В., Табатчикова Л.П., Юнь А.А. // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1982. — № 1. — с. 110–112.
4. Помосов А.В., Крымакова Е.Е. // Порошковая металлургия. — 1976. — № 6. — с. 1–4.
5. Ibl N. Advances in electrochemistry and electrochemical engineering. N-Y, London. — 1962. — v.2. — p. 49–63.
6. Прикладная электрохимия. Изд. 2-е / Под ред. Кудрявцева Н.Т. — М.: Химия, 1975. — 582 с.
7. Singh S., Akerkar D. — N-Mh. Techn. J., 1975. — v. 17. — № 6. — p. 23–26.
8. Помосов А.В., Марчевская Е.Е. // Порошковая металлургия. — 1967. — № 3. — с. 1–6.
9. Гуревич Л.И., Помосов А.В. // Электрохимия, 1971. — т.7. — № 2. — с. 158–164.
10. Гуревич Л.И., Помосов А.В. // Порошковая металлургия. — 1973. — №2. — с. 1–4.
11. Усольцева Е.Е., Помосов А.В. // Порошковая металлургия. — 1983. — № 8. — с. 16–20.
12. Помосов А.В., Гуревич Л.И. // ЖФХ. — 1965. — № 10. — с. 2536–2539.
13. Котовская Н.П., Просвирякова И.И., Помосов А.В. // Порошковая металлургия. — 1973. — № 2. — с. 1–6.
14. Помосов А.В., Можар Л.П. // Порошковая металлургия. — 1977. — № 11. — с. 15–17.
15. Popov K., Maksimovic M., Lucite D. // J. Appl. Electrochem. — 1980. — v. 10. — p. 299–308.
16. Popov K., Maksimovic M., Pavlovoc D. // J. Appl. Electrochem. — 1981. — v. 11. — p. 239–246.
17. Кляйн С.Э., Набойченко С.С., Шумайлова Л.Н., Худяков И.Ф. // Изв. вузов. Цветная металлургия — 1974. — № 3. — с. 27–32.

18. Набойченко С.С., Худяков И.Ф. // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1976. — № 5. — с. 13–18.
19. Набойченко С.С. // Порошковая металлургия. — 1972. — № 4. — с. 1–6.
20. Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. М.: Металлургия, 1974. — с. 272.
21. Vracar R. // Rud. geologi metalurg., 1974. — v. 25. — № 10. — s. 1729–1731.
22. Letowski F., Rumianowski S. // Rudy i metale niezelazne. — 1977. — v. 22. — № 4. — s. 174–178.
23. Набойченко С.С. // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1985. — № 1. — с. 52–56.
24. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981. — 116 с.
25. Помосов А.В., Артамонов В.П., Зотова Т.К. // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1973. — № 2. — с. 62–67.
26. Артамонов В.П., Помосов А.В. // Порошковая металлургия. — 1976. — № 4. — с. 1–6.
27. Ловшенко Ф.Г., Янг Г. // Порошковая металлургия, 1979. — № 3. — с. 34–37.
28. Пиков Н.Х., Лейкин А.Я., Хан О.Я. и др. // Цветные металлы. — 1969. — № 12. — с. 9–13.
29. Цехович В.А., Пантелеев В.Н., Годес А.И. // Порошковая металлургия. — 1967. — № 4. — с. 38–41.
30. Экономико-экологические аспекты регенерации цветных металлов из сточных вод гальванических производств / А.П.Цыганков, Г.А.Ласумянская, О.Ф.Валацкий, В.И.Кержаков // Химическая промышленность. — 1989. — № 1. — С. 36 – 39.
31. Заявка 56-139193 Япония, МКИ С 02 F 1/46. Очистка отработанных электролитов меднения.
32. Mizumoto Shozo, Nawafune Hidemi. Electrolytic recovery of metals from sludges.- Mem. Konan. Univ. Sci. Ser., 1979, N 23, p. 35 – 44.
33. Basha S.A., Warriar P.S. Production of zinc from industrial by product zinc compounds. — J. Electroanal. Chem., 1981, 118, p. 365 – 374.
34. Franko R. Nuove prospettive nel recupero delle acque di lavaggio e soluzioni concentrate di processo. — Galvanotecnica, 1978, 29, № 1, s. 1
35. Шолкаускас М.И., Пигага А.К., Кимтене Д.П. Проблема шламов водоочистки в гальванике. — В сб.: Охрана окружающей среды и новые

высокоэффективные методы анализа и контроля сточных вод промышленных предприятий. — Материалы краткосрочного семинара. — 7–8 апреля 1983. — Л., 1983. — с. 12–15.

36. Заявка 56-92157 Япония, МКИ С 04 В 29/00; С 02 F 11/00. Способ отверждения осадков сточных вод гальванического производства.

37. Галкин Ю.А., Лотош В.Е. Технология утилизации осадков сточных вод машиностроительных предприятий // Химия и технология воды. — 1990. — т. 12.

38. Мурато Токудзи. Технология утилизации шламов, содержащих металлы, и перспективные задачи // Когай по тайсаку. — 1977. — т. 13.

39/ Никитина О.И., Никитин В.И., Езерский В.А. Утилизация осадка гальваностоков при производстве глиняного кирпича // Внедрение безотходных и малоотходных технологий — путь к решению экологических проблем: Тез докл научно-практической конф. (Гродно, 18–19 окт. 1988 г.). — Минск, 1988.

40. Kozеby В., Vuk D. Termicna imobilizaija galvanshin muljev // Nova proizv, 1985.

41. Использование гидроксидных осадков машиностроительных заводов в производстве строительной керамики / Л.А.. Глинина, В.С. Мионов, С.Ф. Тумашов, Е.Н. Шашкин // Технология физико-химической очистки промышленных сточных вод, анализ, контроль, и регулирование процессов очистки. — М., 1985.

42. Тимофеева С.С. Современное состояние технологии регенерации и утилизации металлов сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. — 1990. — т. 12.

43. Muller H., Wolfer H. Abproclukte in Glasuren // Silikatechnik, 1986. — р. 37.

44. Тимофеева С.С. Современное состояние технологии регенерации и утилизации металлов сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды, 1990. — т. 12.

45. Использование отходов очистки сточных вод в производстве строительной керамики / Н.Г. Олифриенко и др. // Стекло и керамика, 1986.

46. Изучение физико-химических свойств и утилизации гипсосодержащих шламов травильных отделений / Л.Г. Чалый и др. — М., 1986.

47. Курган Е.В. и др. Бессточная технология в гальваническом производстве как элемент водоохраных комплексов речных бассейнов // Водоохраные комплексы речных бассейнов. — Харьков, 1985.

48. Патент 1299873 ПНР, МКИЗ С 02 11/12. Переработка сточных вод, образующихся в процессе нейтрализации отходов гальванических

производств.

49. Использование отходов гальванического производства при изготовлении строительных материалов. — Ростов-на-Дону: Ростовский инженерно-строительный ин-т, 1989.

50. Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств / С.С. Тимофеева и др. // Химия и химическая технология воды, 1991. — т. 13.

51. Мацура И. и др. Использование шламов нейтрализации в качестве вторичного сырья для получения цветных металлов // Международная научно-техническая конференция стран — членов СЭВ «Малоотходные и безотходные технологии». — М., 1983.

52. Методы очистки сточных вод и утилизации шламов гальванических и травильных производств (обзор). — Минск. — БелНИЦ «Экология», 1996.

53. Тимофеева С.С., Зубарева Л.Д. Экспериментальная оценка токсичности шламов сточных вод гальванических производств // Физиология и токсикология гидробионтов. — М., 1990.

54. Wrede D. V. Neutrisis und Verfertigung von problemschlamen und deren Verwertung // Wasser und Boden. 1985. — p. 37.

55. Ящерицын П.И., Махаринский Е.И. Планирование эксперимента в машиностроении: Справ. пособие. — Мн.: Выш. шк., 1985. — 286 с.

56. Чайников Н.А. Исследование коэффициента трения при прессовании металлических порошков // Порошковая металлургия. — 1979. — № 10. — С. 35–38.

57. Чайников Н.А. Расчетный коэффициент внешнего трения при прессовании металлических порошков. — Порошковая металлургия. — 1981. — № 5. — С. 11–15.

58. Меерсон Г.А., Рассказов И.И., Чулков В.П. Экспериментальное исследование процесса прессования порошкообразных материалов // Порошковая металлургия. — 1970. — № 1. — С. 21–29.

59. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. — М.: Металлургия, 1991. — 432 с.

60. Витязь П.А., Клименков С.С., Пятов В.В. Исследование трения металлических порошков, пластифицированных парафином / Витебск. технол. ин-т легк. пром. — Витебск, 1986. — 12 с. — Деп. в ВИНТИ № 4033. — 1987. — № 8. — С. 173.

61. Беркович И.И., Виноградов Г.А., Каташинский В.П. Исследование трения и сопротивления сдвигу порошков железа и алюминия. — Порошковая металлургия. — 1971. — № 11.

- 62.** *Виноградов Г.А., Каташинский В.П.* Теория листовой прокатки металлических порошков и гранул. — М.: Металлургия, 1979.
- 63.** Устройства для определения коэффициента трения дисперсных материалов / *Бесчастная Н.В.* и др. // В кн.: Порошковая металлургия. — Пермь, 1979. — С. 63–68.
- 64.** *Алексеев И.С., Пятов В.В., Ковчур А.С.* Исследование внешнего трения порошковых материалов // В кн.: Совершенствование технологических процессов, оборудования и организации производства в легкой промышленности и машиностроении: ч.2. — Мн.: Университетское, 1994. — С. 176–179.
- 65.** *Пятов В.В., Ковчур А.С.* Исследование внешнего трения пластифицированных порошков // В кн.: Научное обеспечение республиканской комплексной программы охраны окружающей среды на 1991 — 1995 годы. — Мн.: Изд-во АН РБ, 1995. — С. 94–96.
- 66.** *Алексеев И.С., Пятов В.В., Ковчур А.С.* Методика определения триботехнических характеристик порошкового материала // В кн.: Совершенствование технологических процессов, оборудования и организации производства в легкой промышленности и машиностроении: ч.2. — Мн.: Университетское, 1994. — С. 91–93.
- 67.** А. с. 1553884 СССР, МКИ G 01 N 11/04. Способ определения технологических характеристик порошковых материалов / *А.В. Степаненко, С.С. Клименков, В.В. Пятов, А.Л. Коваленко, А.Н. Красновский* // БИ. — 1990. — № 12.
- 68.** А. с. 1176695 СССР, МКИ В 22 F 3/02. Устройство для исследования внешнего и межчастичного трения порошка / *С.С. Клименков, В.В. Пятов, К.В. Шульков.* — 1985 г.
- 69.** Разработать методику определения триботехнических свойств нестандартных порошков цветных металлов, полученных из производственных отходов: Отчет о НИР № 265; № ГР 19991312 / *С.Г. Ковчур, В.В. Пятов, А.С. Ковчур, О.Н. Ахтанин.* — Витебск: ВГТУ, 1999. — 48 с.
- 70.** *Коновалов Е.Г., Жданович Г.М.* Изменения коэффициентов бокового давления при прессовании порошков железа с наложением ультразвуковых колебаний // В кн.: Пластичность и обработка металлов давлением. — Мн.: Наука и техника, 1968. — С. 25–30.
- 71.** Решение о выдаче патента на изобретение по заявке а 19990668, МПК 7 G 01L 7/00. Способ определения коэффициента бокового давления / *В.В. Пятов, О.Н. Ахтанин, С.С. Клименков, А.Н. Голубев.* — 1999.
- 72.** *Klemm V., Sobek D.* Crundlag Herstell und Eingenschaft pulvermet. Werkst. 8 Int. pulvermet. Tag., Dresden, 1985.
- 73.** *Gerritsen A.H.* // Powder Tech.— №1. — 1985. — №1. — p. 61–70.

74. Корниенко П.А., Пугин В.С. Исследование структурно-механических свойств пластификаторов // Порошковая металлургия. — 1967. — № 6. — С. 8–15.

75. Ничипоренко С.П. Основные вопросы теории процессов обработки и формования керамических масс. — Киев: АН УССР, 1960.

76. Сторож Б.Д., Кислый П.С. Исследование особенностей процесса формования пластифицированной порошковой шихты на вакуумном червячном прессе // Развитие методов формования изделий из порошков. — Киев: изд-во АН УССР, 1976. — С. 142–150.

77. Верейкина А.А., Руденко В.Н., Самсонов Г.В. Приспособление для определения предела прочности на сжатие образцов из тугоплавких соединений при высоких температурах. — Завод. лаб., 1960. — № 5. — С. 620–621.

78. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика. — М.: Знание, 1958.

79. Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. — Киев: Наук. думка, 1968. — 76 с.

80. Ребиндер П.А., Семенов Н.А. О методе погружения конуса для характеристики структурно-механических свойств пластично-вязких тел // Доклады АН СССР. — т. 64. — № 6. — 1949. — С. 835.

81. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. — М.: Химия, 1982. — 272 с.

82. Корниенко П.А., Пугин В.С. Структурно механические свойства пластификаторов // Порошковая металлургия. — 1968. — № 1. — С. 101–103.

83. Кислый П.С., Самсонов Г.В. Основы процесса мундштучного прессования труб и стержней из порошков тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. — 1962. — № 3. — С. 31–48.

84. А. с. 1274848 СССР, МКИ G 01 N 11/00. Устройство для определения структурно-пластической прочности пластифицированных порошковых материалов / П.А. Витязь, С.С. Клименков, В.В. Пятов, К.В. Шульков // БИ. — 1986. — № 45.

85. А. с. 1154812 СССР, МКИ В 22 F 3/02; В 30 В 15/02. Устройство для непрерывного прессования изделий из порошка / С.С. Клименков, В.В. Пятов. — 1985 г.

86. А. с. 1332658 СССР, МКИ В 22 F 3/20. Устройство для формования трубчатых изделий с винтовым оребрением / П.А. Витязь, С.С. Клименков, В.В. Пятов. — 1987 г.

87. А. с. 1292270 СССР, МКИ В 22 F 3/20; В 30 В 11/24. Устройство для формования труб с винтовыми ребрами / П.А. Витязь, С.С. Клименков, В.В. Пятов. — 1986 г.

88. А. с. 1093395 СССР, МКИ В 22 F 3/02; В 30 В 15/02. Устройство для непрерывного формования порошков / С.С. Клименков, В.В. Пятов // БИ. — 1984. — № 19.

89. А. с. 1223519 СССР, МКИ В 22 F 7/04. Способ нанесения покрытия из порошка на внутреннюю поверхность трубы / П.А. Витязь, С.С. Клименков, В.В. Пятов. — 1985 г.

90. Витязь П.А., Клименков С.С., Пятов В.В. Прессование покрытий на внутренних поверхностях труб методом экструзии // В кн.: Прогрессивные процессы обработки материалов давлением: Тез. докл. конф. — Минск, 1985. — С. 51–52.

91. А. с. 1380072 СССР, МКИ В 22 F 7/04. Способ нанесения покрытия на внутреннюю поверхность трубы / П.А. Витязь, С.С. Клименков, В.В. Пятов. — 1987 г.

92. А. с. 1320977 СССР, МКИ В 22 F 3/20; В 30 В 15/02. Устройство для нанесения покрытий на внутренние поверхности труб / П.А. Витязь, С.С. Клименков, В.В. Пятов. — 1987 г.

93. Injection molding for near-net-shape PM components / Hadfield D. // "Metals and Mater.". — 1985. — 1. — № 10. — p. 609–612.

94. Injection molding of metal powders-present state and development perspectives/ Kaczmar Jacek.: "Grundlag., Herstell und Eigenschaft pulverment. Werkst. 8 Int. pulwermet. Tag., Dresden, 24-26 Sept., 1985. Bd 1: Hauptvortr. paster - Kurfress", — s. 1., a., 75.

95. Прессование тугоплавких соединений в вакуумной шнек-машине / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, А.Х. Бадян, Б.Д. Сторож, А.Н. Кацук // В кн.: Теория и практика прессования порошков. — Киев: изд-во АН УССР, 1975.

96. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. — М.: Металлургия, 1983. — 176 с.

97. Кудря Н.А., Романова Н.И. Исследование и экспериментальная проверка нового пластификатора для производства твердых сплавов // Научные труды Всесоюзного научно-исследовательского института тугоплавких металлов и твердых сплавов. — 1977. — № 17. — С. 53–61.

98. Kortovich C.S. Technical report AFML-TR-69-101, Wright-Paterson Air Force Base, Ohio, June 1969.

99. Moyer K.H. Modern developments in Powder metallurgy, Vol. 5, Plenum press, New York, 1971, p. 85.

100. Самсонов Г.В., Кислый П.С. Высокоугнеупорные неметаллические термолпары и наконечники. — Киев: Наук. думка, 1965. — 256 с.
101. Высокотемпературные неметаллические нагреватели / П.С. Кислый, А.Х. Бадян, В.С. Киндышева, Ф.С. Габриян. — Киев: Наук. думка, 1981. — 160 с.
102. Корниенко П.А., Пугин В.С. Механические свойства пластификаторов // Порошковая металлургия. — 1969. — № 1. — С. 34–36.
103. Корниенко П.А., Пугин В.С. Исследование влияния синтетического пластификатора на свойства пористых металлокерамических материалов // В кн.: Порошковая металлургия. Сборник докладов восьмой Всесоюзной конференции по прогрессивным методам производства деталей из порошков. — Мн.: Высш. школа, 1966. — С. 207–214.
104. Пятков В.В. Разработка процесса непрерывного формования пористых изделий сложного профиля экструзией порошков на шнековом прессе: Дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.06. — Мн., 1988. — 187 с.
105. Плющ Г.В., Слезко А.И. Применение поверхностно-активных веществ в процессе мундштучного прессования твердых сплавов. — Порошковая металлургия. — 1970. — № 2. — С. 11–12.
106. Грибовский П.О. Горячее литье керамических изделий. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961.
107. Кислый П.С., Самсонов Г.В. Основы процесса мундштучного прессования труб и стержней из порошков тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. — 1962. — № 3. — С. 31–48.
108. Либенсон Г.А. Производство спеченных изделий. — М.: Металлургия, 1982. — 256 с.
109. Плющ Г.В., Слезко А.И. Применение поверхностно-активных веществ в процессе мундштучного прессования твердых сплавов. — Порошковая металлургия. — 1970. — № 2. — С. 11–12.
110. Булычев В.П., Тюрленев В.И. Роль пластификатора при мундштучном прессовании заготовок из карбида циркония // Порошковая металлургия. — 1982. — с. 21–27.
111. Сторож Б.Д., Кислый П.С. Исследование особенностей процесса формования пластифицированной порошковой шихты на вакуумном червячном прессе // Развитие методов формования изделий из порошков. — Киев: изд-во АН УССР, 1976. — С. 142–150.
112. А. с. 1146893 СССР, МКИ В 22 F 1/100. Способ пластифицирования порошковых материалов / С.С. Клименков, И.С. Алексеев, В.В. Пятков. — 1985 г.
113. Пластификация порошковых материалов, формуемых экструзи-

ей / В.В. Пятов, А.С. Ковчур, О.Н. Ахтанин, В.В. Савицкий // В кн.: Современные энергоресурсосберегающие и экологобезопасные технологии в машиностроении и легкой промышленности. — Витебск: ВГТУ, 1998. — С. 42–46.

114. Решение о выдаче патента на изобретение по заявке а 19980022, МПК 7 С 08L 29/04, С 08К 5/053. Связующее для экструзии порошковых материалов / Ахтанин О.Н., Матвеев К.С., Пятов В.В., Савицкий В.В., Красновский А.Н. — 1998.

115. Худокормов Д.Н., Керженцева Л.Ф., Шелехина В.М. Влияние способа введения пластификатора в дисперсные порошки на их свойства // В кн.: Порошковая металлургия. — 1980. — вып. 4.

116. А. с. 1638905 СССР, МКИ В 22 F 3/20. Устройство для гранулирования порошковых материалов / А.Н. Красновский, К.С. Матвеев, А.М. Лапшин, В.В. Пятов, А.Л. Коваленко. — 1990 г.

117. Пористые порошковые материалы и изделия из них / П.А. Витязь, В.М. Капцевич, В.К. Шелег. — Мн.: Выш. шк., 1987. — 164 с.

118. Пятов В.В., Ковчур А.С. Пластифицированный порошковый материал // В кн.: Сборник научных трудов ВГТУ. — Витебск: ВГТУ, 1995. — ч.2. — С. 35–36.

119. Новые процессы деформации металлов и сплавов / А.П. Коликов, П.И. Полухин, А.В. Крутин и др. — М.: Высшая школа, 1986. — 351 с.

120. Бальшин М.Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. — М.: Металлургия, 1972. — 335 с.

121. Пористые проницаемые материалы / С.В. Белов, П.А. Витязь, В.К. Шелег, В.М. Капцевич и др. — М.: Металлургия, 1987. — 335 с.

122. Белов С.В. Пористые металлы в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1981. — 247 с.

123. Павловская Е.И., Шибряев Б.Ф. Металлокерамические фильтры. — М.: Недра, 1967. — 164 с.

124. Свойства порошков металлов, тугоплавких соединений и спеченных материалов. — Киев: Наук. думка, 1978. — С. 82–95.

125. Низкотемпературные тепловые трубы / Под ред. Л.Л. Васильева. — Мн.: Наука и техника, 1976. — 134 с.

126. Низкотемпературные тепловые трубы для летательных аппаратов / Под ред. Г.И. Воронина. — М.: Машиностроение, 1976. — 44 с.

127. Изготовление и исследование криогенных тепловых труб со спеченной капиллярно-пористой структурой / П.А. Витязь и др. // Теплообмен в криогенных устройствах. — Мн.: АН БССР, 1979. — С. 124–137.

128. Stengel R.F. Stacked microorifice modules feed rocket fuel and

oxidizer. — Design News, 1967. — v. 22. — № 3. — p. 32–33.

129. Локализация пламени пористыми металловолокнистыми пламе-преградителями / *И.И. Стрижевский* и др. // Порошковая металлургия. — 1979. — № 6. — С. 88–89.

130. *Земо Ф.Д.* Передача тепла через пористые материалы // Новое в порошковой металлургии. — М.: Металлургия, 1970. — С. 168–179.

131. Интенсификация теплообмена в кольцевом канале / *В.М. Поляев* и др. // Изв. ВУЗов. Машиностроение, 1976. — № 2. — С. 86–90.

132. *Зарубин В.С.* Об оптимальной геометрии оребрения на поверхности теплообмена // Изв. ВУЗов. Машиностроение. — 1963. — № 3.

133. *Калинин Э.К., Дрейцер Г.А.* Современные проблемы интенсификации теплообмена при движении двухфазных потоков в каналах // Повышение эффективности теплообмена в энергетическом оборудовании. — Л.: Наука, 1981. — С. 5–21.

134. *Василенко И.И., Нечипоренко Н.Н.* Изготовление пористых электродов из нитрида титана // Порошковая металлургия. — 1973. — № 3. — С. 39–41.

135. *Резников Г.Л.* Топливные элементы. — М.: Информстандартэлектро, 1968. — 36 с.

136. *Ермаков С.С., Вязников Н.Ф.* Металлокерамические детали в машиностроении. — Л.: Машиностроение, 1975. — 232 с.

137. *Артамонов А.Я., Заболотный Л.В.* Влияние некоторых факторов на качество обработанной поверхности пористых металлокерамических материалов // Порошковая металлургия. — 1962. — № 1. — С. 57–60.

138. *Фельдштейн Б.Э.* Токарная обработка порошковой стали, легированной хромом // Порошковая металлургия. — 1980. — № 5. — С. 104–106.

139. *Кононенко В.И.* Износ инструментов при резании металлокерамических материалов. — М.: Машиностроение, 1972. — 73 с.

140. *Белькевич Б.А.* Обработка металлокерамических материалов резанием. — Мн.: Наука и техника, 1965. — 100 с.

141. *Витязь П.А.* Теоретические и практические основы создания эффективных спеченных проницаемых материалов и их внедрение в народное хозяйство. — Дисс...докт. техн. наук. — Мн., 1983.

142. *Андривеский Р.А.* Пористые металлокерамические материалы. — М.: Металлургия, 1964. — 188 с.

143. *Либенсон Г.А.* Производство спеченных изделий. — М.: Металлургия, 1982. — 256 с.

144. *Гуляев А.И., Поднозов В.Г., Пырялов Л.А.* Контактная сварка спе-

ченных порошковых материалов // Порошковая металлургия. — 1976. — № 6. — С. 98–102.

145. Изготовление ребристых труб из САПа и их аргонно-дуговая и диффузионная сварка / *П.В. Кишнев* и др. // Порошковая металлургия. — 1970. — № 2. — с. 90–94.

146. *Шибряев Б.Ф.* Пористые проницаемые спеченные материалы. — М.: Металлургия, 1982. — 168 с.

147. *Добровольский А.Г.* Шликерное литье. — М.: Металлургия, 1977. — 240 с.

148. *Трунов Г.В.* Метод литья термопластичных шликеров // Порошковая металлургия. — 1969. — № 5. — С. 33–42.

149. *Голубев Т.М., Иващенко В.В.* Применение вибрационного уплотнения для изготовления из порошковых материалов изделий сложной формы.

150. А. с. 1292270 СССР, МКИ В 22 F 3/20; В 30 В 11/24. Устройство для формования труб с винтовыми ребрами / *П.А. Витязь, С.С. Клименков, В.В. Пятов.* — 1986 г.

151. А. с. 1332658 СССР, МКИ В 22 F 3/20. Устройство для формования трубчатых изделий с винтовым оребрением / *П.А. Витязь, С.С. Клименков, В.В. Пятов.* — 1987 г.

152. А. с. 1607198 СССР, МКИ В 22 F 3/20. Устройство для формования пористых изделий из пластифицированных порошков / *К.С. Матвеев, А.Н. Красновский, В.В. Пятов, В.В. Савицкий, А.В. Карпушко.* — 1989 г.

153. *Дорожкин Н.Н.* Упрочнение и восстановление деталей машин металлическими порошками. — Мн.: Наука и техника, 1975. — 152 с.

154. *Дорожкин Н.Н., Абрамович Т.М., Жорник В.И.* Получение покрытий методом припекания. — Мн.: Наука и техника, 1980. — 176 с.

155. *Ярошевич В.К., Белоцерковский М.А.* Антифрикционные покрытия из металлических порошков. — Мн.: Наука и техника, 1981. — 174 с.

156. *Кашицын Л.П.* Способы и устройства для нанесения покрытий из металлических порошков // Порошковая металлургия. — Вып. 4. — Мн.: Вышэйшая школа, 1980. — С. 88–94.

157. *Бакалюк Я.Х.* Производство труб с металлическими покрытиями. — М.: Металлургия, 1975.

158. *Авдеев Н.В.* Металлирование. — М.: Машиностроение, 1978. — 184 с.

159. А.с.1183299 СССР. Способ нанесения покрытий на внутреннюю поверхность длинномерных изделий / *П.А. Витязь, С.С. Клименков, И.С.*

Алексеев, В.К. Шелег. — БИ. — 1985. — № 37.

160. А. с. 1223519 СССР, МКИ В 22 F 7/04. Способ нанесения покрытия из порошка на внутреннюю поверхность трубы / *П.А. Витязь, С.С. Клименков, В.В. Пятов.* — 1985 г.

161. А. с. 1380072 СССР, МКИ В 22 F 7/04. Способ нанесения покрытия на внутреннюю поверхность трубы / *П.А. Витязь, С.С. Клименков, В.В. Пятов.* — 1987 г.

162. А. с. 1320977 СССР, МКИ В 22 F 3/20; В 30 В 15/02. Устройство для нанесения покрытий на внутренние поверхности труб / *П.А. Витязь, С.С. Клименков, В.В. Пятов.* — 1987 г.

163. А. с. 1093395 СССР, МКИ В 22 F 3/02; В 30 В 15/02. Устройство для непрерывного формования порошков / *С.С. Клименков, В.В. Пятов* // БИ. — 1984. — № 19.

164. А. с. 1336354 СССР, МКИ В 22 F 3/02; В 30 В 15/02. Устройство для непрерывного формования изделий из порошка / *С.С. Клименков, В.В. Пятов, К.С. Матвеев.* — 1987 г.

165. А. с. 1469689 СССР, МКИ В 22 F 3/02; В 30 В 15/02. Устройство для непрерывного прессования изделий из порошка / *С.С. Клименков, В.В. Пятов, А.С. Шандриков.* — 1988 г.

166. А. с. 1412888 СССР, МКИ В 22 F 3/02; В 30 В 15/02. Устройство для непрерывного формования длиномерных изделий из порошков / *С.С. Клименков, В.В. Пятов, К.С. Матвеев, А.Н. Красновский* // БИ. — 1988. — № 28.

167. А. с. 1739581 СССР, МКИ В 22 F 3/06. Устройство для центробежного формования изделий из порошка / *В.В. Пятов, К.С. Матвеев, В.В. Савицкий, А.Н. Красновский, А.М. Лапшин.* — 1992 г.

168. А. с. 1804026 СССР, МКИ В 22 F 3/20. Устройство для прессования металлических порошков / *К.С. Матвеев, В.В. Пятов, А.Н. Красновский, В.В. Савицкий, А.М. Лапшин.* — 1992.

169. А. с. 1653900 СССР, МКИ В 22 F 3/20. Устройство для получения многослойных трубчатых изделий из порошков экструзией / *С.С. Клименков, А.Н. Красновский, А.М. Лапшин, В.В. Пятов, К.С. Матвеев* // БИ. — 1991. — № 20.

170. А. с. 1110545 СССР, МКИ В 22 F 3/02; В 30 В 15/02. Устройство для непрерывного формования порошков / *С.С. Клименков, В.В. Пятов* // БИ. — 1984. — № 32.

171. *Плющ Г.В.* Удаление пластификатора из твердосплавных изделий, полученных методом мундштучного прессования // В кн.: *Технология получения новых материалов.* — Киев, 1972. — с. 104–111.

172. *Федорченко И.М., Косторнов А.Г.* Исследование свойств мате-

риалов, полученных экструзией и спеканием пластифицированных порошковых смесей // Порошковая металлургия. Сборник докладов VIII Всесоюзной конференции по прогрессивным методам производства деталей из порошков. — Мн.: Высш. школа, 1966. — С. 179–185.

173. Райченко А.И. Диффузионные расчеты для порошковых смесей. — Киев: Наук. думка, 1969.

174. Кислый П.С. Спекание заготовок, полученных методом мундштучного прессования порошков тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. — 1962. — № 5.

175. Харченко В.К., Струк Л.И. Некоторые данные о влиянии температуры на прочность и пластичность тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. — 1962. — № 2. — С. 86–91.

176. Слепцов В.М., Щербина О.Д., Трунов Г.В. Удаление связки из образцов нитрида кремния. — Порошковая металлургия. — 1975. — № 7. — С. 99–101.

177. Булычев В.П., Торленев В.И. Роль пластификатора при мундштучном прессовании заготовок из карбида циркония // Порошковая металлургия. — 1982. — с. 21–27.

178. Усовершенствованные вакуумные печи для депарафинизации, предварительного спекания и агломерации / Ренни Эрик Т. // Британская промышленность и техника. — 1985, 60. — № 1. — С. 31–32.

179. Плющ Г.В., Прядко Г.А. Удаление пластификатора из твердосплавных заготовок // Порошковая металлургия. — 1970. — № 5. — с. 50–55.

180. Изготовление изделий сложной конфигурации из термопластичных шликеров / Ф.Д. Оболенцев, В.Г. Борщ // Порошковая металлургия. — 1985. — № 3. — с. 15–18.

181. Скорород В.В. Об электропроводности дисперсных смесей проводников с непроводниками // Инж.-физ. журнал. — 1959. — № 8. — С. 51–58.

182. Корниенко П.А., Пугин В.С. Исследование влияния синтетического пластификатора на свойства пористых металлокерамических материалов // В кн.: Порошковая металлургия. Сборник докладов восьмой Всесоюзной конференции по прогрессивным методам производства деталей из порошков. — Мн.: Высш. школа, 1966. — С. 207–214.

183. А. с. 1153455 СССР, МКИ В 22 F 3/10, 3/24. Способ обработки пластифицированных прессовок из металлических порошков / С.С. Клименков, В.В. Пятов, И.С. Алексеев, М.И. Жемчужный. — 1985 г.

184. А. с. 1664462 СССР, МКИ В 22 F 3/20, 3/02. Способ получения заготовок экструзией порошковых композиций и устройство для его осу-

ществления / *А.Н. Красновский, К.С. Матвеев, В.В. Пятов, В.В. Савицкий, А.С. Шандриков, А.М. Лапшин* // БИ. — 1991. — № 27.

185. А. с. 1694345 СССР, МКИ В 22 F 3/02, 3/20. Способ прессования фильтрующих элементов с переменной пористостью из ферромагнитных материалов / *В.В. Пятов, К.С. Матвеев, А.Н. Красновский, В.В. Савицкий, А.С. Шандриков, А.В. Карпушко* // БИ. — 1991. — № 44.

186. А. с. 1193891 СССР, МКИ В 22 F 3/16; Н 01 F 1/08; С 22 С 33/02. Способ спекания прессованных заготовок из пластифицированных ферромагнитных порошков / *С.С. Клименков, В.В. Пятов*. — 1985 г.

187. А. с. 1694351 СССР, МКИ В 22 F 3/20. Способ формирования порошковых материалов / *С.С. Клименков, В.В. Пятов, А.С. Шандриков* // БИ. — 1991. — № 44.

188. А. с. 1589493 СССР, МКИ В 22 F 3/20. Способ экструдирования металлических порошков / *С.С. Клименков, И.С. Алексеев, В.В. Пятов, А.С. Шандриков*. — 1990 г.

189. А. с. 1435405 СССР, МКИ В 22 F 3/20. Способ непрерывного изготовления изделий из порошков / *С.С. Клименков, В.Г. Буткевич, В.В. Пятов* // БИ. — 1988. — № 41.

190. А. с. 1650363 СССР, МКИ В 22 F 3/20. Способ непрерывного изготовления изделий из порошков / *В.В. Пятов, А. с. Шандриков, А.В. Карпушко, А.Н. Красновский, К.С. Матвеев, В.В. Савицкий* // БИ. — 1991. — № 19.

191. Заявка 59-185743, Япония. Способ производства проволоки из порошковых сплавов / *Йокота Минуру* и др. — Б.И. — 22.10.84.

192. Спекание порошковых прессовок, содержащих парафин / *В.В. Пятов, А.С. Ковчур, О.Н. Ахтанин, В.В. Савицкий* // В кн.: Современные энергоресурсосберегающие и экологобезопасные технологии в машиностроении и легкой промышленности. — Витебск: ВГТУ, 1998. — С. 47–50.

193. *Скорород В.В., Солонин С.М., Чернышев Л.И.* Исследование механизма спекания высокопористых материалов с улетучивающимся порообразователем // Порошковая металлургия. — 1974. — № 11. — С. 42–47.

194. А. с. 1153455 СССР, МКИ В 22 F 3/10, 3/24. Способ обработки пластифицированных прессовок из металлических порошков / *С.С. Клименков, В.В. Пятов, И.С. Алексеев, М.И. Жемчужный*. — 1985 г.

195. А. с. 1193891 СССР, МКИ В 22 F 3/16; Н 01 F 1/08; С 22 С 33/02. Способ спекания прессованных заготовок из пластифицированных ферромагнитных порошков / *С.С. Клименков, В.В. Пятов*. — 1985 г.

ПЕРЕРАБОТКА ГАЛЬВАНООТХОДОВ

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Подписано к печати 7.05.04. . Формат 60x90 1/16. Уч-изд. лист. 116

Печать ризографическая, тираж 100 экз., заказ № 199.

Отпечатано на ризографе УО «ВГТУ». Лицензия ЛП № 89 от 21.01.2001 г.

210035, Витебск, Московский пр-т, 72.