



The aim of the present article is investigation of chemical composition and slags characteristics for development of technological processes of their treatment.

О. М. ДЬЯКОНОВ, БНТУ

УДК 669.054.8

ШЛАМЫ МЕТАЛЛООБРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА. ЧАСТЬ 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

К металлосодержащим шламовым отходам металлообрабатывающего производства относятся шлифовальные, обкатные, опиловочные, заточные и другие шламы. Из общей массы шламов наибольший процент (83–85%) составляют шлифовальные, полученные при обработке сталей (рис. 1). Шлифовальные шламы представляют собой многотоннажные отходы сложного вещественного состава. В них входят собственно порошкообразные частицы сплавов, частицы абразивного инструмента (электрокорунд со связкой), конгломераты частиц металла и абразива, компоненты СОЖ и масла, попадающего в шлам в процессе шлифования, а также в результате утечки из смазочных систем оборудования.

Сходными по составу к шлифовальным шламам относятся мокрые и сухие заточные шламы, полученные при заточке инструмента. Обкатной и опиловочный шламы образуются при обкатке и опиловке шариков подшипников соответственно чугунными и стальными дисками. Они не содержат абразивных включений.

Мокрый шлам – это пастообразная масса металлического цвета, загрязненная производственными отходами (болты, гайки, шайбы, бракован-

ные детали, шлифовальные круги и бруски, обломки фрез, резина, ветошь, бумага, древесина и др.). Сухой заточной шлам или пыль, улавливаемая сухими фильтрами или осаждаемая в циклонах и ротоклонах очистных сооружений, представляет собой металлоабразивный порошок темно-коричневого цвета.

Основная масса шламов на сегодняшний день не перерабатывается и вывозится в отвалы. Целью настоящей работы является исследование химического состава и свойств шламов для разработки технологических процессов их переработки.

Состав и свойства шламов в значительной степени зависят от технологических режимов механической обработки и применяемых СОЖ. Наибольшее распространение в практике металлообработки получили эмульсионные СОЖ и растворы ПАВ с различными функциональными добавками. Их роль сводится к быстрому отводу тепла из зоны резания и облегчению процесса резания вследствие проявления эффекта адсорбционного понижения прочности материала (эффект Ребиндера). Испытаниями различных ПАВ установлено, что эффективными модификаторами при металлообработке являются вещества, химически взаимодействующие с поверхностью металлов (катионные ПАВ, мыла карбоновых кислот и др.). Наличие в ПАВ групп, в которых химическое сродство с металлом приближается к кислороду, т. е. оказывающих конкурирующее действие кислороду во взаимодействии с металлом, увеличивает их эффективность. ПАВ, адсорбирующиеся на поверхности металлов чисто физически, обладают хорошими моющими и смазывающими свойствами, но не оказывают расклинивающего действия, вследствие чего эффективность их ниже.

Одной из причин более высокой эффективности СОЖ является их повышенная охлаждающая



Рис. 1. Внешний вид шлифовального шлама

способность и высокая реакционная и проникающая способность продуктов разложения СОЖ, что создает условия для химических взаимодействий с поверхностным слоем обрабатываемого материала и высокодисперсными частицами металлообразивных отходов. Наглядным подтверждением взаимодействия компонентов СОЖ с поверхностью частиц шламов служат результаты ИК спектроскопических исследований. Исследования проводили на спектрометре UR-20 в области 4000–400 см⁻¹. Образцы готовили путем прессования порошков шламов в КВт при соотношении 10 мг/800 мг КВт. Соответствующие спектрально-структурные корреляции при интерпретации изменений в спектрах поглощения сделаны на основе обзоров [1–3].

В ИК спектрах всех исследованных шламов наблюдается зона полос валентных колебаний связей СН₂-, СН₃-групп углеводородных радикалов молекул углеводородной фазы масел и ПАВ 2860–3000 см⁻¹. Интенсивность полос в спектрах уменьшается со снижением содержания масляной фазы в шламах после отмывки образцов от масла. В области 2200–2300 см⁻¹ появляются дополнительные размытые полосы поглощения связи С–N, что свидетельствует о наличии на поверхности шламов адсорбированных молекул компонентов СОЖ – ПАВ типа эфира карбоновой кислоты и триэтаноламина.

Изложенные выше сведения указывают на сложный характер взаимодействия СОЖ с частицами

шламов и на необходимость обязательного учета этого процесса при разработке способов удаления СОЖ из шламов.

Для определения компонентного состава шламов различных производств нами разработана методика сквозного анализа шлама из единой пробы. Навеску мокрого шлама помещают в сушильный шкаф и выдерживают при температуре 110 °С до постоянной массы. По разности начальной и конечной массы, исходя из формулы

$$W = \frac{m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}}}{m_{\text{нач}}} \times 100 ,$$

определяют содержание воды в шламе. Навеску сухого шлама (50 г) заливают 50 мл ацетона и смесь перемешивают 3 мин. Жидкую фазу отделяют и переносят в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, а шлам снова заливают 50 мл ацетона, перемешивают 3 мин, ацетон отделяют и присоединяют к пробе в фарфоровой чашке. Операцию повторяют еще два раза. Содержимое чашки упаривают на водяной бане до полного удаления ацетона, чашку охлаждают и взвешивают. Содержание масла рассчитывают по формуле

$$A = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{50} ,$$

где m_1 , m_2 – соответственно масса чистой чашки и чашки с маслом, г.

Т а б л и ц а 1. Химический состав шламов

Тип шлама	Показатель для ингредиентов шламов, %					
	жидкая фаза	СОЖ	масло	твердая фаза	абразив	металл
<i>Шламы быстрорежущих инструментальных сталей</i>						
Шлам стали Р6М5 СИЗ	20–35	17–29	2–6	65–80	6–12	38–68
Шлам стали Р6М5 МИЗ	35–50	34–48	0,4–2	50–65	10–20	40–45
Шлам стали Р6М5 ВИЗ	12–20	–	12–20	80–88	4–7	76–81
Шлам БС МИЗ	25–30	23–26	2–4	70–75	10–16	59–60
<i>Шламы подшипниковой стали ШХ15 МПЗ</i>						
Обкатной	23–29	23–29	до 0,1	71–77	–	71–77
Опиловочный	28–34	27–33	0,3–0,5	66–72	–	66–72
Шлам шлифовальный	55–80	–	55–80	20–45	9–26	11–19
Шлам после магнитной сепарации	40–50	39,6–49,0	0,4–0,9	50–60	13–36	24–37
Шлам из отстойника	40–54	39–52	1,3–1,7	46–60	17–98	29–32
<i>Шламы шлифовальных производств МТЗ</i>						
Шлам стали 25ХГТ	35–44	32,5–40	2,5–4	56–65	1–6	55–59
Шлам стали 45	30–46	27,2–42	2,8–4	54–70	2–8	52–62
Шлам стали 65	40–50	37–46	3–4	50–60	7–13	43–47
Шлам стали 40Х	40–50	37–45	3–5	50–60	3–8	47–52
Шлам стали 5ХНМ	32–44	29–39	3–5	56–68	1–5	54–63
Шлам стали 65Г	36–48	33,1–43	2,9–5	52–64	2–9	50–55
Шлам чугуна СЧ20	40–50	38,8–47	1,2–3	50–60	2–5	48–55

П р и м е ч а н и е: СИЗ – Сестрорецкий инструментальный завод; МИЗ – Минский инструментальный завод; ВИЗ – Вильнюсский инструментальный завод; МПЗ – Минский подшипниковый завод; МТЗ – Минский тракторный завод.

Таблица 2. Состав СОЖ и тип обрабатываемого инструмента

Тип шлама	Применяемая СОЖ	Тип инструмента	Режимы обработки
<i>Шламы быстрорежущих инструментальных сталей</i>			
Шлам СИЗ	Олеат ТЭА	Шлифовальные круги типа ПП	Скорость 30–50 м/с
Шлам МИЗ	Масло «Сунгрин-600»		
Шлам ВИЗ	СОЖ на основе олеата ТЭА		
Шлам БС МИЗ	СОЖ на основе олеата ТЭА		
<i>Шламы подшипниковой стали ШХ15</i>			
Шлам обкатной МПЗ	Олеат ТЭА (водный раствор) – 0,5–0,75%, свободная олеиновая кислота – 1,5–2,5%	Чугунные диски	
Шлам опиловочный МПЗ	Содовый раствор (сода кальцинированная – 0,8–1,0%, нитрид натрия – 0,2–0,3%, бикарбонат – до 0,5%, вода – остальное)	Диски из стали ШХ15	
Шлам шлифовальный МПЗ	Содовый раствор (сода кальцинированная – 0,8–1,0%, нитрид натрия – 0,2–0,3%, бикарбонат – до 0,5%, вода – остальное)	Шлифовальные круги типа ПП	Скорость 30–50 м/с
<i>Шлифовальные шламы МТЗ</i>			
Шламы сталей 45, 40Х, 65Г, 5ХНМ 25ХГТ, чугуна СЧ20 и др. завода СИТО МТЗ	Эмульсол ЭТ2 – 3,5–5%, сода кальцинированная – 0,2–0,3%, фурацилин – 0,04%, триэтаноламин – 0,5–1,0%, вода – остальное	Шлифовальные круги типа ПП на керамической связке твердостью СМ-2, материал ПВ175, 24А или 25А и др.	Скорость 30–50 м/с

Отмытый шлам подсушивают до полного удаления ацетона и используют для последующих анализов на содержание легирующих элементов в сплаве (вольфрам, молибден, ванадий и др.) и абразива. Для этого навеску подсушенного шлама (2 г) обрабатывают в колбе Эрленмейера в смеси серной кислоты 160 мл с плотностью 1,84 г/см³ и фосфорной кислоты 120 мл с плотностью 1,7 г/см³ на песчаной бане. В смесь по каплям добавляют концентрированную азотную кислоту (около 3 мл) для растворения выпавших в осадок с абразивом карбидов металлов. Затем содержимое колбы выпаривают до начала выделения белых паров SO₂. Солевой осадок растворяют в воде и фильтруют через бумажный фильтр. Осадок с фильтром промывают 0,5 л дистиллированной воды, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 1 л. После промывки содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки и с использованием атомно-абсорбционного спектрометра ААС-3 (Карл-Цейс-Иена) определяют содержание легирующих металлов согласно стандартным методикам на прибор. Бумажный фильтр с абразивом озоляют во взвешенном тигле при 600 °С в течение 0,5 ч и по разности массы определяют содержание абразива в шламе. Расчет содержания легирующих элементов в сплаве проводят с учетом содержания абразива.

Результаты анализов общего химического состава шламов различных производств приведены в табл. 1, состав СОЖ и тип металлообрабатыва-

щего инструмента – в табл. 2. Из таблиц видно, что все изученные шламы содержат значительные количества жидкой фазы, представленной маслами, ПАВ и водой (от 12 до 40%), абразива (1–8%) и металла (32–81%). Использование органических СОЖ способствует получению шламов большей дисперсности и с меньшим содержанием абразива. Использование эмульсионных СОЖ приводит к получению шлама с низким содержанием абразива, но высоким содержанием масла. Для водных СОЖ картина обратная. Но даже при работе с водными СОЖ содержание масла в шламах значительное и вызвано попаданием в техпроцесс масла из смазочных систем оборудования. Установленные закономерности распределения примесей в шламах предполагают необходимость проведения в технологическом цикле их переработки операций сепарационного выделения металла, обезвоживания и обезмасливания.

Наибольшую практическую ценность для переработки представляют шламы средне- и высоколегированных быстрорежущих сталей: БС, РЗМЗ, Р6М5, Р9, Р18. Наличие в их составе таких ценных и остродефицитных компонентов, как вольфрам, молибден, ванадий, хром и др., предопределяет необходимость их утилизации и дальнейшей переработки. В настоящее время перерабатываются только шламы сталей Р9 и Р18. Эффективные методы переработки остальных шламов данной группы практически отсутствуют. Шлифовальные шламы быстрорежущих сталей образуются в процессе об-

работки заготовок режущего инструмента (сверл, резцов, фрез и др.) абразивными кругами и брусками. В качестве СОЖ чаще всего используют содовый раствор кальцинированной соды с концентрацией 1,0–1,5% и водный раствор нитрита натрия с концентрацией 2,0–4,0%. Содержание СОЖ в отходах находится в пределах 25–40% от массы шлама. В отработанной СОЖ содержится масло (1–2% от массы СОЖ) – результат утечки от станков, на которых производится режущий инструмент.

Анализ состава шламов на различных промышленных предприятиях показывает, что как в применении СОЖ, так и в применении шлифовального инструмента существует единая тенденция к снижению их ассортимента. Естественно, что такой путь упрощает обслуживание, однако, это очевидно, он ведет и к ухудшению технологических показателей процесса. Что же касается технологии переработки шламов, то она в значительной мере упрощается.

Наиболее ценной для последующей переработки шламов является их твердая фаза. Она состоит из порошков обрабатываемой стали и абразивного материала округлой и осколочной формы. Частицы металла и абразива имеют приблизительно одинаковую форму и размеры (100–700 мкм). В состав механической смеси входят также сростки оплавленного или сваренного в твердом состоянии металла с зёрнами абразива, что фиксируется данными рентгеноструктурного анализа (на рентгенограммах появляются дополнительные пики, соответствующие межплоскостным расстояниям корунда 3,48 (75%), 2,55 (90%), 2,08 (100%) и 1,60 (80%) Å). Абразивный материал представляет собой зёрна электрокорунда с включениями (до 2–3%) бакелитовых, вулканитовых или керамических связок, так как в абразивном инструменте они скреплены связкой в соотношении: электрокорунд – 87–90%; связка – 10–13%.

Сам электрокорунд имеет следующий химический состав, %: Al_2O_3 – 92–95; Fe_2O_3 – 0,4–0,8; SiO_2 – 1,0–1,5; TiO_2 – 2,0–3,0; CaO – 0,10–0,15.

Анализ шламов смешанных твердосплавов типа БС осуществляли по разработанной нами методике, основанной на пропорциональной зависимости содержания быстрорежущей стали Р6М5 и стали 45 в шламе от площади обрабатываемой поверхности каждого компонента в обрабатываемой заготовке. Расчет содержания компонентов твердосплавов в шламе производили с учетом содержания в нем абразива:

$$X_1 = \frac{100 - X_3}{1 + \frac{S_2}{S_1}}, \quad X_2 = 100 - X_3 - X_1,$$

где X_1, X_2, X_3 – соответственно содержание в шламе стали Р6М5, стали 45 и абразива, %; S_1, S_2 – соответственно площади обрабатываемых поверхностей стали Р6М5 и стали 45 в обрабатываемой заготовке.

Химический состав твердой фазы шламов быстрорежущих сталей приведен в табл. 3. Содержание металлических частиц в твердой фазе в зависимости от вида и качества используемого шлифовального инструмента колеблется от 50 до 70% от массы отходов (в расчете на сухую массу).

Для определения химического состава металлической составляющей твердой фазы шламов использовали методики по ГОСТ 22536.1-88, 18897-98 (ИСО 4491-2-97), 16412-91. Результаты анализа приведены в табл. 3, 4.

Т а б л и ц а 3. Химический состав твердой фазы шламов быстрорежущих сталей

Состав	Показатель для шламов, %			
	СИЗ	МИЗ	ВИЗ	БС МИЗ
Металл	85–90	63–80	91–94	81–85
В том числе сталь Р6М5	100	100	100	68–74
Сталь 45	–	–	–	26–32
Корунд	10–15	20–37	6–9	15–19

Т а б л и ц а 4. Содержание кислорода в шламах

Тип шлама	Содержание кислорода, мас. %
<i>Шламы инструментальных сталей</i>	
Шлам СИЗ	2,1–2,3
Шлам МИЗ	2,7–2,9
Шлам ВИЗ	2,0–2,2
Шлам БС МИЗ	1,1–1,3
<i>Шламы подшипниковой стали ШХ15</i>	
Обкатной	3,0–3,2
Опиловочный	2,7–2,9
Шлам твердой шлифовки	1,1–1,3
Шлифовальный шлам от станка	1,8–2,0
Шлам после магнитной сепарации СОЖ	2,3–2,5
Шлам из отстойника	4,5–4,9
<i>Шламы шлифовальных производств МТЗ</i>	
Шлам стали 25 ХГТ	1,7–1,9
Шлам стали 45	2,1–2,3
Шлам стали 65	2,2–2,4
Шлам стали 40Х	2,0–2,2
Шлам стали 5ХНМ	2,1–2,3
Шлам стали 65Г	2,4–2,6
Шлам чугуна СЧ20	0,6–0,7

Химический состав металлической составляющей шламов в основном соответствует химическому составу обрабатываемой стали. Различие со-

стоит в содержании кислорода, которое у шламов обычно составляет 2–3% и может достигать до 5–6% (табл. 4). Исключение составляют шламы на масляной СОЖ, например, шламы, образующиеся при шлифовании шариков подшипников (масло МР-7, содержание кислорода 1,1–1,3%), и шламы чугуна, в которых металлическая матрица защищена от окисления структурно свободным графитом (содержание кислорода 0,6–0,7%). У шламов инструментальных сталей наименее окислены шламы ВИЗ на масляной СОЖ «Сунгрин» с маслорастворимым ПАВ. Масло хорошо смачивает поверхность металлических частиц и создает на ней пленку, предохраняющую металл от окисления. Для шламов степень их окисления хорошо согласуется с данными по содержанию масляной фазы (см. табл. 1). Чем выше содержание масла, тем меньше степень окисления шлама. Такая же закономерность наблюдается для всех остальных изученных шлифовальных шламов.

Для характеристики окисления шламов используют два показателя: содержание кислорода и окисляемость. Показатель содержания кислорода характеризует степень окисления металлической составляющей шлама и определяется согласно ГОСТ 16412.6-91, показатель окисляемости – способность металлов окисляться с течением времени и изменением температуры. Изучение окисляемости шламов представляет практический интерес в области температур 15–25 и 300–700 °С, так как именно в этих температурных интервалах осуществляются подготовительные операции технологии переработки шлама. Окисляемость шламов в интервале температур 15–25 °С изучали путем определения содержания кислорода в образцах исходного шлама и выдержанного в гигростате Г-4 при температуре 20 °С в течение 5, 10, 15, 20, 25,

30 сут при относительной влажности 90%. Перед анализом на кислород образцы шлама тщательно отмывали от масла известным способом и высушивали. Результаты исследований приведены на рис. 2.

Как видно из рисунка, наибольшей окисляемостью обладают шламы МИЗ. Шламы ВИЗ практически не окисляются в течение изученного времени. Скорость окисления здесь описывается линейной зависимостью. Из хода кривых следует, что во избежание потерь металла процессы подготовки шлама к переработке следует завершать в течение первых пяти дней, когда окисляемость шламов увеличивается только на 15–25%.

Шламы шлифовальных производств МТЗ менее окисляемы, чем шламы подшипниковых сталей.

Для изучения окисляемости шламов в интервале температур 300–700 °С использовали неизотермическую методику, позволяющую составить представление об особенностях окисления в данном температурном интервале. Она заключается в измерении степени окисления по привесу образца при постоянном давлении в условиях линейного повышения температуры (5 град/мин). Скорость окисления здесь записывается в виде

$$K = (\Delta m) \frac{nd(\Delta m)}{dt},$$

где $n = 0$ – для линейной скорости; $n = 1$ – для параболической скорости; $n = 2$ – для кубической скорости. Далее

$$(\Delta m) \frac{nd(\Delta m)}{dt} = A \exp\left(-\frac{Q}{PT}\right).$$

Если t повышается со временем по линейной зависимости, то $T = at + b$, где a – скорость; b – начальная температура. Отсюда

$$dT = a dt,$$

$$(\Delta m) \frac{nd(\Delta m)}{dt} = B \exp\left(-\frac{Q}{PT}\right),$$

где

$$B = A / a (\Delta m) \frac{nd(\Delta m)}{dt}.$$

Далее

$$n \ln(\Delta m) + t \ln \frac{d(\Delta m)}{dT} = \ln B - \frac{Q}{PT},$$

$$(n + 1) \ln(\Delta m) + \ln \frac{d \ln(\Delta m)}{dT} = \ln B - \frac{Q}{PT}.$$

График логарифма левой части уравнения в зависимости от $1/T$ дает прямую с наклоном $-Q/PT$.

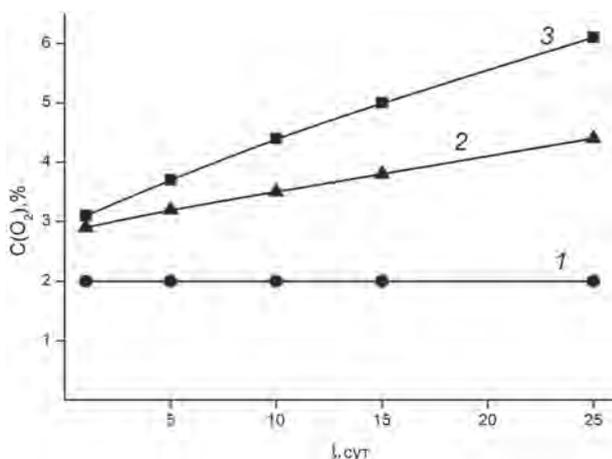


Рис. 2. Окисляемость опилочных шламов при температуре 20 °С со временем: 1 – шлам ВИЗ; 2 – шлам МИЗ; 3 – шлам МПЗ

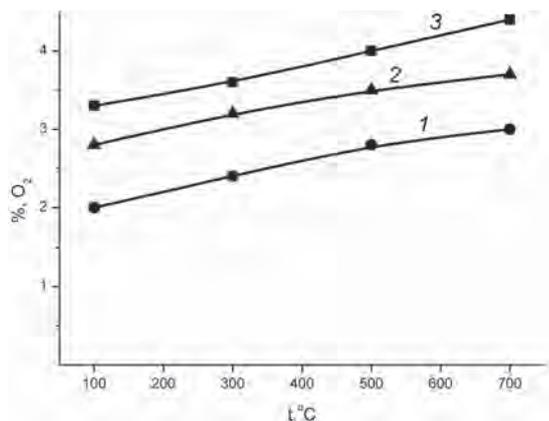


Рис. 3. Зависимость скорости окисления шламов от температуры и времени: 1 – шлам ВИЗ; 2 – шлам МИЗ; 3 – шлам ГПЗ-11

Если в разных температурных интервалах действуют разные законы окисления, то на кривой должны появиться изломы, например, когда параболическое окисление ($n = 1$) переходит в линейное ($n = 0$).

На рис. 3 показана зависимость скорости окисления шламов от температуры и времени. Приращение массы достигает 26–28% для шламов МИЗ, СИЗ и ВИЗ и 18–20% для шлама БС МИЗ, при этом ход кривых зависимостей для первых трех шламов одинаков, что указывает на одинаковый механизм их окисления, естественный с учетом однородности их основы (сталь Р6М5).

Для шлама БС МИЗ степень окисления примерно на 30% ниже, что указывает на преимущественное окисление в шламе быстрореза. Большой процент приращения массы свидетельствует о значительном окислении шлама.

Расчет зависимости скорости окисления от температуры показал, что она может быть удовлетворительно описана уравнением Аррениуса:

$$K = A e^{-Q/RT},$$

где K – константа скорости; A – постоянная с размерностью K ; Q – энергия активации. На кривых логарифмической зависимости K от $1/T$ появляются два перегиба в области температур 530 и 780 °C, свидетельствующие об изменении зависимости скорости в этих точках с линейной на параболическую и обратно. Для шлама БС МИЗ характер зависимости повторяется, но с более низкими значениями K .

Исследования фазового состава порошков отмытых и неотмытых шламов проводили на диф-

рактометре ДРОН-3 в железном монохроматизированном излучении методом порошка. Как показали результаты исследований, все изученные нами шламы довольно близки по фазовому составу и, согласно рентгенограммам, различаются лишь содержанием компонентов в образцах. На всех рентгенограммах присутствуют полосы, относящиеся к FeO (2,08, 2,55; 1,60, 2,38, 1,74) и FeC (2,02, 2,25, 2,12, 1,88, 1,72), а также незначительное количество оксидов железа (Fe₂O₄) для шламов МИЗ и СИЗ (наличие пика 1,10 Å). Из-за наложения линии отражения корунда невозможно судить о ее уширении и, как следствие, о средних размерах частиц в соответствующих кристаллографических направлениях.

Таким образом, в настоящей работе изучен химический состав шламов различных металлообрабатывающих производств. Все изученные шламы содержат значительные количества жидкой фазы, представленной маслами и водой (от 12 до 80%), абразива (1–36%), что предполагает проведение в технологическом цикле их переработки операций сепарационного выделения металла, обезжиривания и обезмасливания. Состав и свойства шламов в значительной степени зависят от технологических режимов механической обработки. Так, использование органических СОЖ способствует получению шламов большей дисперсности и с меньшим содержанием абразива. Использование эмульсионных СОЖ приводит к получению шлама с низким содержанием абразива, но высоким содержанием масла. Для водных СОЖ картина обратная. Но даже при работе с водными СОЖ содержание масла в шламах значительное и вызвано попаданием в техпроцесс масла из смазочных систем оборудования.

Химический состав металлической составляющей шламов в основном соответствует химическому составу обрабатываемой стали. Различие состоит в содержании кислорода, которое у шламов обычно составляет 2–3% и может достигать до 5–6%. Исключение составляют шламы на масляной СОЖ, например, шламы, образующиеся при шлифовании шариков подшипников (масло МР-7, содержание кислорода 1,1–1,3%), и шламы чугуна, в которых металлическая матрица защищена от окисления структурно свободным графитом (содержание кислорода 0,6–0,7%).

Литература

1. Н а к а н и с и К. ИКС и строение органических молекул М.: Мир, 1965.
2. Б е л л а м и Л. ИКС сложных молекул. М.: Мир, 1963.
3. П л а к с и н И. Н., С о л н ы ш к и н В. И. ИК-спектры поверхностных слоев реагентов на минералах. М.: Наука, 1966.