

УДК 621.921:661.65

Г. П. Богатырева, докт. техн. наук; **Н. А. Олейник**, канд. техн. наук;
Г. А. Базалий, **В. Л. Гвяздовская**, **Г. Г. Пюра**, **В. С. Шамраева**, инженеры

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина*

ПРАКТИКА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРОДУКТА СИНТЕЗА КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

The results of the many years of experience and also application perspectives of enrichment processes in resourcesaving technology of the treatment of product cubic carbon nitride synthesis are indicated. The processes and technology of the treatment are based on the results of influence of active physicochemical environment and mechanical destruction on the technological, structure-absorptive and physicochemical properties of the composite technological material and its components.

Вступление

Широко используемый при обработке сталей абразивный материал кубический нитрид бора (сBN) впервые был синтезирован в 1957 г. [1].

С этого времени существуют проблемы эффективной переработки композиционного материала технологического назначения – продукта синтеза (ПС), который образуется в процессе синтеза сBN (рис. 1).

Развитие процессов синтеза привело к созданию нового класса ПС – с повышенным содержанием микропорошков, что заставило вновь вернуться к вопросам переработки ПС сBN.

Работами многих ученых [2–7] исследован химический и фазовый состав ПС сBN. Установлено, что составляющими ПС являются кристаллы и их сростки сBN (16–26 % по массе) [5, 7], гексагональный нитрид бора (hBN) (50–52 % по массе), остальное: основные металлосодержащие фазы $Mg_3B_2N_4$; MgB_2 ; h- Mg_3BN_3 ; l- Mg_3BN_3 ; примесные фазы MgO ; B_2O_3 ; $B(OH)_3$; HBO_2 ; C (графит) [7]. Причем состав примесных фаз различается и зависит от ростовой системы, в которой получен сBN.

Традиционно переработку ПС сBN с получением сырья сBN начинают дроблением спеков ПС и проводят в три этапа [6, 8]. Первый – растворение металлосодержащих фаз растворами минеральных кислот. Второй – очистка сBN от hBN окислением при термохимической обработке расплавами гидроксидов щелочных металлов или при обработке концентрированной серной кислотой с добавлением сульфата калия [8, 9]. Третий – финишная очистка сырья сBN от примесей, обязательно включающая жидкофазное окисление графита.

Широко известна схема выделения сBN – «Прямая химия», которая включает дробление спеков до крупности менее 3000 мкм и термохимическую обработку по вышеописанной схеме [8]. Известна технология, включающая химическую обработку материала раствором соляной кислоты с добавлением азотной кислоты. Осадок обрабатывают расплавом смеси NaOH и KOH с добавлением KNO_3 , затем смесью серной и хромовой кислот, соляной кислотой, промывают и сушат [5].

Химическое взаимодействие сBN с агрессивными средами (расплавами щелочных металлов, а также смесью серной кислоты и сульфата калия) приводит к изменению структуры

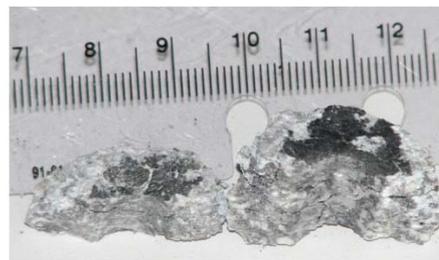


Рис. 1. Общий вид спеков ПС сBN.

поверхности порошков кубонита [9]. Поэтому длительная обработка ПС агрессивными средами в процессе выделения сBN нежелательна.

Переработка ПС по известным технологиям с применением лишь химических обработок длительна и трудоемка, экологически опасна, требует развитой базы нейтрализации и обезвреживания промышленных стоков и газовых выбросов.

В процессе переработки, спеки ПС после дробления и химической обработки образуют механические смеси, состоящие из свободных частиц сBN, hBN, их сростков, графита и примесей.

Известна технология переработки ПС с применением разделения сBN и hBN по плотности в тяжелой жидкости – бромоформе или йодистом метиле [5, 6]. Отделение hBN приводит к уменьшению расхода реактивов и времени переработки ПС. Недостатком способа является высокая токсичность и значительные потери сBN.

В ИСМ НАН Украины большое внимание уделяют разработке комплексных схем переработки ПС. Классическая комплексная технология переработки ПС сBN, включает:

- дробление;
- растворение металлосодержащих фаз;
- разделение сBN и hBN в процессе гравитационного обогащения или пенной флотации в сочетании с избирательным механическим или ультразвуковым дроблением;
- термохимическую обработку концентрата [8].

Такая схема удешевляет переработку, снижает ее экологическую опасность.

Гравитационное обогащение – это процесс разделения частиц по плотности в тонком слое воды, текущей по наклоненной плоской деке, совершающей возвратно-поступательные движения в горизонтальной плоскости перпендикулярно к направлению движения воды. Разделяемая смесь частиц непрерывно поступает на деку концентрационного стола (рис. 2), разрыхляется, расслаивается и транспортируется: частицы материала с высокой плотностью в продольном направлении, частицы с низкой плотностью – в поперечном [10].

Пенная флотация [10] – процесс разделения частиц в объеме воды в камере флотационной машины (рис. 3). Процесс основан на различии флотационных свойств поверхности частиц. Частицы с гидрофобной поверхностью прилипают к вводимым в пульпу пузырькам воздуха, всплывают, образуя пену (пенный продукт), и выводятся из камеры. Гидрофильные частицы тонут, образуя камерный продукт.



Рис. 2. Концентрационный стол КЦГ-30.



Рис. 3. Флотационная машина.

Известно, что применение гравитационного обогащения, флотации позволяет вывести часть hBN из технологического цикла. Обработке подвергать концентрат, составляющий около 30 % исходной массы перерабатываемого материала, с высоким содержанием сBN (69–95 %).

Известно, что применение процессов гравитационного обогащения и флотации эффективно при условиях однородности материала по крупности; высокой степени раскрытия материала, т.е. разделяемые частицы должны представлять механическую смесь частиц в свободном состоянии; максимальной контрастности свойств разделяемых частиц [10].

Цель настоящей работы исследование технологических, адсорбционно-структурных и физико-химических характеристик дисперсного ПС сVN с повышенным содержанием микропорошков, поступающего на обогащение; выбор способа и режимов обогащения.

Методика исследований

Исследования проведены на ПС сVN с повышенным содержанием микропорошков. Материал для исследования был любезно предоставлен А. И. Боримским – зав. лабораторией «Перспективные АД для синтеза высокопрочных сверхтвердых материалов» ИСМ НАН Украины.

Выбранные схемы получения образцов материала для исследования и обогащения по существующей классической комплексной переработке ПС сVN и экспериментальной подготовке представлены на рис. 4, 5.

Исследования материала и результатов обогащения проведены известными экспериментальными методами. Для исследования технологических характеристик ПС (ситовых характеристик, распределения сVN по классам крупности дисперсного ПС) использованы химический, гравиметрический методы, ситовой анализ. Степень раскрытия дисперсного ПС сVN определяли по результатам флотационного разделения, используя критерий Фоменко (E_f) [11].

Определение адсорбционно-структурных характеристик составляющих и дисперсного ПС проведено на основе математической обработки изотерм низкотемпературной адсорбции азота, полученных на приборе «Акусорб 2100» (Франция) [12].



Рис. 4. Подготовка № 1 к обогащению, применяемая в классической комплексной схеме переработки ПС сVN.



Рис. 5. Подготовка № 2 к обогащению (экспериментальный способ) для применения в комплексной схеме переработки ПС сVN.

Определение гидрофильности и гидрофобности составляющих и продуктов переработки ПС оценивали по величине свободной энергии насыщения водой. [13]. Технико-экологические характеристики процессов обогащения и переработки дисперсного ПС определены на основе материального баланса.

Обсуждение результатов

Исследование технологических характеристик дисперсного ПС, поступающего на обогащение, показало, что оба способа подготовки материала к обогащению приводят к усреднению материала по крупности, его раскрытию и концентрации зерен сVN в узком классе крупности фрагментов ПС (рис. 6, 7, 8).

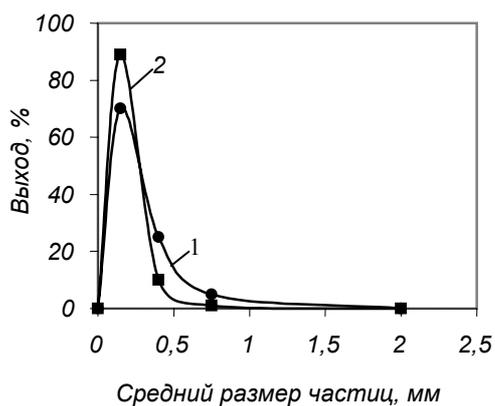


Рис. 6. Распределение по крупности дисперсного ПС сBN: 1 – подготовка к обогащению № 1; 2 – подготовка к обогащению № 2.

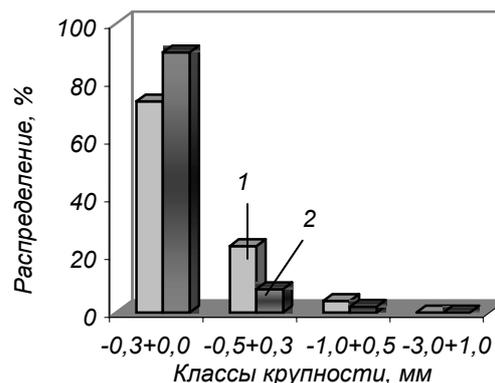


Рис. 7. Распределение с BN по классам крупности дисперсного ПС: 1 – подготовка к обогащению № 1; 2 – подготовка к обогащению № 2.

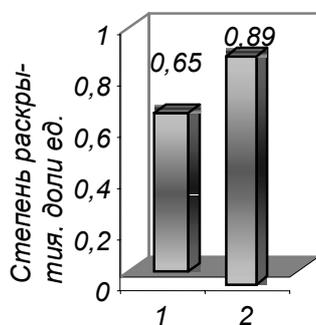


Рис. 8. Степень раскрытия дисперсного ПС сBN:

1 – подготовка к обогащению № 1;
2 – подготовка к обогащению № 2.

Из полученных результатов видно, что экспериментальный способ подготовки материала к обогащению более эффективен, т.к. приводит к концентрации материала до 90 % (по массе) в классе крупности $-500+0$ мкм при концентрации зерен сBN до 93 % (по массе) в классе крупности $-300+0$ мкм, а также позволяет на 48 % повысить степень раскрытия.

Определение адсорбционно-структурных характеристик дисперсного ПС и его составляющих по изотермам адсорбции азота, плотности и величины свободной энергии насыщения парами воды показало различия флотационных свойств сBN, hBN и графита (табл. 1). Из таблицы следует, что поверхность hBN и графита гидрофильна, поверхность сBN – гидрофобна.

Как известно, энергия взаимодействия между твердой поверхностью и молекулами жидкости и, следовательно, естественная флотируемость определяется характером связей, обнажающихся при раскалывании твердого тела, и зависит от его структуры [10].

Гидрофильная поверхность минерала характеризуется преобладанием ненасыщенных ионных или атомных связей и присоединяет молекулы воды. Гидрофобная поверхность характеризуется преобладанием молекулярных связей и практически не присоединяет молекулы воды. Графит и гексагональный нитрид бора имеют типичную слоистую структуру. Слои атомов образованы плоскими сетками из правильных шестиугольников. В плоскости сетки связь атомов ковалентная. Силы взаимодействия базисных плоскостей малы и являются Ван-дер-Ваальса силами, по ним возможно расслоение и расколы кристаллита [14]. Поэтому как графит, так и гексагональный нитрид бора обладают естественной флотируемостью. На поверхности торца чешуйки графита пузырек воздуха не закрепляется, а на плоскости, соответствующей плоскости спайности, – наоборот [15]. Кристаллическая структура кубического нитрида бора аналогична решетке алмаза, характеризуется тетраэдрическим расположением атомов с равной длиной связей B-N и углом между ними [14]. Поэтому на поверхности кристаллов кубического нитрида бора в сравнении с графитом и гексагональным нитридом бора пузырек воздуха должен хуже и слабее закрепляться.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные и физико-химические характеристики дисперсного ПС сBN, поступающего на обогащение

Составляющая (продукт)	Плотность	Удельная поверхность	Адсорбционный потенциал		Пористость	Величина свободной энергии насыщения пара-ми воды
	ρ г/см ³	$S_{уд.}$ м ² /г	A Дж/г	A^0 Дж/м ²	V_p мл/г	ΔC_s Дж/моль·г
После обработок по схеме № 1						
Графитовая составляющая	2,28	5,56	9,52	1,71	0,0182	5,47
Продукт синтеза	3,15	1,38	11,16	8,09	0,0097	14,38
После обработок по схеме № 2						
Графитовая составляющая	2,30	3,04	6,92	2,03	0,0011	6,86
Кубический нитрид бора	3,48	0,96	5,07	5,31	0,00521	4,29
Гексагональный нитрид бора	2,38	4,06	16,78	4,14	0,01943	16,77
Продукт синтеза	2,52	2,76	12,82	4,59	0,0139	15,36

В процессе подготовки ПС к обогащению применяют сильные окислители, поэтому поверхность разделяемых минералов изобилует гидроксильными группами, которые гидрофилизуют поверхность. Поэтому для усиления гидрофобности используют в качестве собирателя гетерополярные органические вещества. Молекулы этих веществ закрепляются полярной частью на гидрофильных участках поверхности и гидрофобизируют ее за счет аполлярной части молекулы, направленной в воду. Очистка поверхности и закрепление молекул реагентов-регуляторов флотации происходит при ультразвуковой агитации с органическими – КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза), сосновым маслом и керосином. Известно, что органические молекулы лучше закрепляются и удерживаются на гидрофобной поверхности [16]. Гидрофобные и гидрофобизированные частицы закрепляются на воздушных пузырьках и переходят в пенный продукт. Таким образом, при флотации дисперсного ПС сBN происходит обратная флотация, образовывается концентрат, состоящий, в основном, из сBN, и пенный продукт – из графита и hBN.

Эксперименты по обогащению дисперсного ПС показали, что гравитационное обогащение материала, подготовленного по схеме № 1 (применяемое в классической комплексной переработке ПС), приводит к распределению сBN по всем продуктам обогащения. В концентрате, промежуточном продукте, отходах, осадке в отстойнике содержится сBN. Часть сBN безвозвратно теряется со сливами. Массовая доля сBN в концентрате составляет 38–47 %, а его выход – 29–31 % от исходной массы перерабатываемого материала. Извлечение в концентрат гравитационного обогащения составляет 69–72 % от их содержания в исходном материале. Флотация отходов и промежуточного продукта после сBN дополнительной механической дезинтеграции позволяет дополнительно извлечь 12,8 % сBN и получить пенный продукт (21 % исходной массы, 10 % массовая доля сBN).

Эксперименты по флотации дисперсного ПС, подготовленного по схеме № 2, подтвердили целесообразность применения этого процесса. Материал без затруднений удалось разделить на два продукта. Концентрат составил 26 % массы перерабатываемого материала. Его

состав (массовые доли): *c*BN 90–95 %; *h*BN 5–10 %; графит – до 0,3 %. Следует отметить, что материал, поступающий на разделение, содержит 10–20 % графита. Пенный продукт составил 13,4 % исходной массы перерабатываемого материала. Его состав (массовые доли) *h*BN 90–95 %; 5–10 %; до 15 % (по массе) из графита.

Технико-экологические показатели переработки ПС *c*BN по классической комплексной схеме и экспериментальному способу представлены в табл. 2.

Как следует из полученных результатов, применение флотации в сочетании с разработанным способом подготовки материала в технологии переработки ПС *c*BN обеспечивает повышение извлечения *c*BN на 10 %, практически полную очистку от графита, а также образование отходов (13,4 % исходной массы перерабатываемого материала), состоящих из *h*BN, графита и нераскрытых частиц тонких классов *c*BN. По сравнению с технологией «Прямая химия» это позволяет снизить экологическую опасность процесса переработки. Сокращается расход химических реактивов 1 и 2 классов опасности: минеральных кислот на 31,4 %, хромового ангидрида на 75 %, гидроксида калия на 66,6 %.

Таблица 2. Основные технико-экологические показатели переработки ПС *c*BN.

Наименование		Показатели (на 1000 карат порошка кубического нитрида бора)	
		Технология	
		экспериментальная	классическая ресурсосберегающая, базовая «Прямая химия»
Потери сырья <i>c</i> BN (извлечение), %		15,7	27 (Классическая ресурсосберегающая) 12–15 («Прямая химия»)
Отходы производства, содержащие до 95 % <i>c</i> BN, 5 % <i>h</i> BN, графит и примеси		10,0	0
Трудоемкость переработки, ч		5,9	5,6
Расход реактивов, кг	Минеральные кислоты	4,1	6,0
	Хромовый ангидрид	0,1	0,4
	Гидроксид калия	0,6	1,8
Стоимость переработки, усл. ед.		0,41	1,0

Выводы

Установлены технологические, адсорбционно-структурные и физико-химические характеристики ПС *c*BN, поступающего на обогащение по классической комплексной переработке и по экспериментальной схемам. На основании возможности получения концентрата флотации с высоким содержанием *c*BN, низким содержанием *h*BN, практически отсутствием графита подтверждена перспективность применения процессов обогащения при переработке ПС *c*BN

Авторы выражают благодарность коллеге, сотруднице ИСМ НАН Украины Беляевой А. Д., за помощь в проведении исследований.

Литература

1. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Ильницкая Г. Д., Невструев Г. Ф. Получение термостабильных шлифпорошков кубического нитрида бора // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. научн. тр. / Отв. ред. Н. В. Новиков: – НАН Украины. Ин-т сверхтв. материалов им. В. Н. Бакуля. – К., 2005. – С. 39–46.
2. Харитоновна М. В., Ривлин И. Я. Раздельное определение содержания гексагонального и кубического нитридов бора при их совместном присутствии // Абразивы и алмазы. – Сб. – М.: ВНИИАлмаз, 1967.– № 5. – С. 3–7.
3. Харитоновна М. В., Ривлин И. Я. Химический анализ эльбора // Абразив. – Сб. – М.: ВНИИАШ, 1968.–№ 5.– С. 11–15.
4. Харитоновна М. В., Ривлин И. Я. Химический фазовый анализ первичных продуктов синтеза (блочков) кубического нитрида бора // Абразивы. – Сб. – М.: ВНИИАШ, 1969. – № 2. – С. 9–14.
5. Муханов В. А., Гурьев А. В., Гурьев В. В., Мальчиков В. В. Извлечение кубического нитрида бора из спеков// Сверхтв. материалы. – 2005.– № 4. – С. 80–83.
6. Филоненко Н. Е., Иванов В. И., Сохор М. И., Фельдгун Л. И. О механизме образования кубического нитрида бора // Труды ВНИИАШ.– Сб.– Л.: ВНИИАШ, 1975. – № 2. – С. 5–11.
7. Туркевич В. З., Богатырева Г. П., Олейник Н. А. и др. Исследование фазового состава продукта синтеза кубического нитрида бора // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. – Вып. 8. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 132–135.
8. Инструменты из сверхтвердых материалов/ Под ред. Н. В. Новикова. – М.: Машиностроение, 2005. – 555 с.
9. Богатырева Г. П., Котова Н. В., Гвяздовская В. Л., Подзярей Г. А. О химическом взаимодействии кубического нитрида бора с агрессивными средами // Доклады академии наук Украины, 1994. – № 10. – С. 110–119.
10. Справочник по обогащению руд. Основные процессы /Под ред. О. С. Богданова. – М.: Недра, 1983. – 381 с.
11. Барский Л. А., Рубинштейн Ю. Б. Кибернетические методы в обогащении полезных ископаемых. – М.: Недра, 1970. – 312 с.
12. Алешин В. Г., Смехнов А. А., Богатырева Г. П., Крук В. Б. Химия поверхности алмаза. – К.: Наук. думка.– 1990. – 200 с.
13. Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств СТМ / Под ред. Г. П. Богатыревой. – К.: ИСМ НАН Украины, 1992. – 40 с.
14. Физика твердого тела. Энциклопедический словарь /Под ред. В. Г. Барьяхтар. — К.: Наук. думка, 1996. – Т. 1. –651 с.
15. Глембоцкий В. А., Классен В. И., Плаксин И. Н. Флотация / Под ред. И. Н. Плаксина. – М.: ГНТИ лит. по горному делу, 1961. – 547 с.
16. Богатырева Г. П., Маринин М. А., Базалий Г. А. и др. Химия поверхности субмикронных алмазных и кубонитовых порошков сверхтвердых материалов / Сверхтв. материалы. – 2001. – № 1. – С. 3–7.

Поступила 26.06.07.