

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИКЛАДНЫЕ РАЗРАБОТКИ
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ



ТЕХНОГЕН-2021

Екатеринбург, 23–26 ноября 2021 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ГЛОБАЛЬНЫМ ЭКОЛОГИЧЕСКИМ ПРОБЛЕМАМ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО МЕТАЛЛУРГИИ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЮ ОХМН РАН
ПРАВИТЕЛЬСТВО СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ УРО РАН
ТРУБНАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ
УРАЛЬСКАЯ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ
УРАЛМЕХАНОБР
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ УГМК
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИКЛАДНЫЕ РАЗРАБОТКИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Труды V конгресса с международным участием
и конференции молодых ученых



«Техноген-2021»

Екатеринбург
2021

УДК 669.054.8:658.577.1

ББК 34.69

Ф94

Ф94 **Фундаментальные** исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: труды V Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «ТЕХНОГЕН-2021». – Екатеринбург: УрО РАН, 2021. – 420 с. – DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.20.31.001.

ISBN 978-5-907502-31-4

Труды Конгресса дают информацию о направлениях фундаментальных и прикладных исследований институтов РАН, вузов, промышленных предприятий и других организаций по переработке и утилизации техногенных образований, создают базу данных для новых перспективных энерго-ресурсосберегающих технологий.

Результаты исследований будут полезны научным работникам и сотрудникам предприятий, занимающимся экологическими аспектами промышленного производства.

УДК 669.054.8:658.577.1

ББК 34.69

Редакционная коллегия: академик, доктор технических наук Л. И. Леонтьев,
кандидат химических наук В. Л. Лисин,
кандидат химических наук В. И. Пономарев

Рецензент: академик, доктор физико-математических наук
Н. В. Мушников

Доклады сборника печатаются в соответствии с авторскими оригиналами.

ISBN 978-5-907502-31-4

© ИМЕТ УрО РАН, 2021

© Авторы, 2021

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНГРЕССА «ТЕХНОГЕН-2021»



Российская академия наук
Научный совет РАН по глобальным экологическим проблемам
Научный совет по металлургии и металловедению ОХМН РАН



Министерство науки и высшего образования РФ



Уральское отделение РАН



Правительство Свердловской области



Институт металлургии УрО РАН



Трубная металлургическая компания



Уральская горно-металлургическая компания



Уралмеханобр



Технический университет УГМК



Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



Неправительственный экологический фонд имени В. И. Вернадского

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Журнал «Известия высших учебных заведений. Черная металлургия»

ЛОКАЦИЯ



Институт металлургии УрО РАН –
Екатеринбург, ул. Амундсена, 101



ОАО «Уралмеханобр» –
Екатеринбург, ул. Хохрякова, 87



Технический университет УГМК –
Верхняя Пышма, Свердловская обл.,
пр. Успенский, 3

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНГРЕССА

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ



Л. И. Леонтьев

Председатель научного
Совета по металлургии
и металловедению ОХМН
РАН, академик



А. В. Кузнецов

Министр природных
ресурсов и экологии
Свердловской области



А. М. Паньшин

Технический директор
ОАО «УГМК»



О. П. Старцева

Ст. научный сотрудник
НИФИ Минфина РФ,
председатель Экосовета
Екатеринбурга

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА

Лисин В. Л.	начальник информационно-аналитического отдела ИМЕТ УрО РАН, зам. председателя организационного комитета
Бамбуров В. Г.	гл. научный сотрудник ИХТТ УрО РАН, чл.-корр. РАН
Булатов К. В.	генеральный директор ОАО «Уралмеханобр»
Газалеева Г. И.	зав. отделом рудоподготовки и специальных методов исследований ОАО «Уралмеханобр»
Дёмин Б. Л.	исполнительный директор НИЦ ОАО «УИМ»
Дмитриев А. Н.	гл. научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН
Корнилков С. В.	гл. научный сотрудник ИГД УрО РАН
Костина М. В.	ученый секретарь Научного совета по металлургии и металловедению ОХМН РАН
Лапин В. А.	директор НЧОУ ВО «Технический университет УГМК»
Михайлов Г. Г.	ст. научный сотрудник ЮУрГУ (НИУ)
Салоутин В. И.	зам. директора по научной работе ИОС УрО РАН, чл.-корр. РАН
Чесноков Ю. А.	вед. научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН
Шешуков О. Ю.	директор Института новых материалов и технологий УрФУ
Якорнов С. А.	зам. технического директора ОАО «УГМК»

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Калмыков С. Н.	председатель Научного совета РАН по глобальным экологическим проблемам, председатель программного комитета, чл.-корр. РАН
Смирнов Л. А.	гл. научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН, зам. председателя программного комитета, академик
Алексеев С. М.	председатель комитета по природопользованию и экологии ТПП РФ
Григорович К. В.	зам. председателя Научного совета по металлургии и металловедению ОХМН РАН, академик

Душин А. В.	ректор УГГУ
Ерёменко И. Л.	председатель экспертного совета РФФИ по междисциплинарным исследованиям, академик
Жуковский М. В.	гл. научный сотрудник ИПЭ УрО РАН
Зайков Ю. П.	научный руководитель ИВТЭ УрО РАН
Захаров В. Н.	директор ИПКОН РАН
Кальнер В. Д.	главный редактор журнала «Экология и промышленность России»
Кокшаров В. А.	ректор УрФУ
Кушнарев А. В.	директор металлургического дивизиона компании «Металлоинвест»
Мальшев Ю. Н.	президент ГГМ, академик
Мешалкин В. П.	директор НОЦ «МИ-ЛРТИ», зам. руководителя программы РФФИ по переработке техногенных отходов, академик
Мясоедов Б. Ф.	советник РХТУ, академик
Набойченко С. С.	профессор УрФУ, чл.-корр. РАН
Николаев А. И.	зам. директора ИХТРЭМС КНЦ РАН, чл.-корр. РАН
Осипов В. И.	научный руководитель ИГЭ РАН, академик
Пересторонин С. В.	министр промышленности и науки Свердловской области
Пышминцев И. Ю.	генеральный директор ОАО «РосНИТИ»
Ремпель А. А.	директор ИМЕТ УрО РАН, академик
Чантурия В. А.	научный руководитель ИПКОН РАН, академик
Чарушин В. Н.	председатель Уральского отделения РАН, директор ИОС УрО РАН, академик
Шестаков А. Л.	ректор ЮУрГУ

ИНОСТРАННЫЕ ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

Байсанов С. О.	директор Химико-металлургического института, Казахстан
Зиниград М. И.	ректор Ариэльского университета, Израиль
Кожухметов С. М.	президент ЕНТЦ «Металлы и материалы», академик, Казахстан
Линн Х. А.	президент Linn High Therm GmbH, Германия
Онурал Юсел	зав. кафедрой Стамбульского технического университета, Турция
Чэнь Кай	Shandong Iron & Steel Group Co. Ltd., Китай
Дови Винченцо	профессор университета Генуи, Италия

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

- 1 *Леонтьев Л. И.^{1,2}, Мешалкин В. П.^{3,4,5} Основные научные результаты фундаментальных исследований по инжинирингу энергоресурсоэффективных экологически безопасных технологий переработки техногенных отходов (1 – Президиум РАН, г. Москва, Россия; 2 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; 3 – РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия; 4 – СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург, Россия; 5 – ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия, vpmeshalkin@gmail.com) 18*
- 2 *Булатов К. В., Газалева Г. И. Перспективы развития технологий переработки отходов черной металлургии (ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, gazaleeva_gi@umbr.ru) 21*
- 3 *Булатов К. В., Метелев А. А., Зотеев О. В., Пранис П. С., Проданов А. Н. Использование продукта сгущения отвальных хвостов в качестве инертных материалов для твердеющей закладки и рекультивации отработанных карьеров (АО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, bulatov_kv@umbr.ru) 34*
- 4 *Жучков В. И.¹, Романова О. А.², Заякин О. В.¹, Сиротин Д. В.² Техногенные ресурсы ферросплавной отрасли промышленности (1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, zferro@mail.ru; 2 – Институт экономики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, romanova.oa@iiec.ru; sirotin.dv@iiec.ru) 36*
- 5 *Мочалова Л. А. Развитие институтов, стимулирующих утилизацию отходов недропользования (ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия, lyudmila.mochalova@m.ursmu.ru) 40*
- 6 *Старцева О. П. Возможности «зеленого» финансирования промышленных проектов (Центр международных финансов ФГБУ «Научно-исследовательский финансовый институт» Минфина России, г. Москва, Россия, startseva@nifi.ru) 43*

Раздел 1. НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СТРУКТУРЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ТВЕРДЫХ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОИЗВОДСТВ

- 1 *Новиков Д. О., Селиванов Е. Н., Галкова Л. И., Пикалов С. М., Мальцев Г. И. Фазовые переходы природных сульфидов мышьяка при нагреве (ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, Dm93nvk@gmail.com) 54*
- 2 *Перепелицын В. А., Земляной К. Г. Теоретические основы выбора техногенного минерального сырья для производства износостойчивых огнеупоров (УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, kir77766617@yandex.ru) 56*
- 3 *Мещеринов В. В.^{1,2}, Казаков В. А.^{1,2}, Газизов И. Ш.^{1,2}, Спиридонов М. В.² Инфракрасный дистанционный газоанализатор лидарного типа для мониторинга антропогенных загрязнений атмосферы (1 – Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Москва, Россия; 2 – Институт космических исследований РАН, г. Москва, Россия) 58*
- 4 *Чинова Н. Б., Ключников А. М., Шакиров Д. А. Особенности фазового состава форм золота в пиритных огарках (ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, klyushnikov_am@umbr.ru) 61*
- 5 *Пикюлин К. В., Гуляева Р. И., Агафонов С. Н., Удоева Л. Ю., Тюшняков С. Н. Пирометаллургическое обогащение бедного танталового концентрата орловского месторождения (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pikulin.imet@gmail.com) 63*
- 6 *Тужилин А. С., Балмаев Б. Г., Ветчинкина Т. Н., Заблоцкая Ю. В. Исследование двухстадийного способа выщелачивания западноафриканских бокситов (Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, dkdm@mail.ru) 66*
- 7 *Ветчинкина Т. Н., Балмаев Б. Г., Тужилин А. С. Научные исследования структуры и физико-химических свойств в процессе термического разложения кристаллогидрата сульфата алюминия (ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия, tvetchinkina@yandex.ru) 69*
- 8 *Povar Igor, Spinu Oxana Necessary condition for the appearance of chemical synergism (Institute of Chemistry, Chisinau, Republic of Moldova, ipovar@yahoo.ca) 72*
- 9 *Повар Игорь, Спыну Оксана Необходимое условие появления химического синергизма (Институт химии, г. Кишинёв, Республика Молдова, ipovar@yahoo.ca) 72*
- 10 *Горшинева Е. А., Пягай И. Н., Грай К. М., Шайдулина А. А., Георгиева Э. Ю. Определение состава хромсодержащего катализаторного шлама (Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, s180464@stud.spmi.ru) 75*

- 11 Жабборов Э. Ю., Алимов Д. Ш. Технологические исследования техногенных отходов Марджанбулакского золотоизвлекательного цеха (Маржонбулок олтин ажратиб олиш цехининг техноген чиқиндиларини технологик тадқиқ қилиш) (Technological research of man-general waste of Marjanbulak gold extracting plant) (ГУ «Институт минеральных ресурсов», г. Ташкент, Республика Узбекистан, jabborovergash92@gmail.com)..... 76
- 12 Рыбникова Л. С.¹, Рыбников П. А.² Состав техногенных отходов отработанного Левихинского медноколчеданного рудника (ИИД УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия luserib@mail.ru)..... 79
- 13 Игнатьева М. Н., Юрак В. В., Душин А. В., Стровский В. Е. Экономическое стимулирование переработки отходов горно-металлургического комплекса в РФ: эволюция и направления развития (ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия, vera_yurak@mail.ru)..... 81

Раздел 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ С МАКСИМАЛЬНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ И ОРГАНИЗАЦИЕЙ БЕЗОТХОДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

- 1 Дмитриева Е. Г., Газалеева Г. И. Разработка технологии металлизации железорудных окатышей из окисленных железных руд Абаильского месторождения (ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, gazaleeva_gi@umbr.ru)..... 86
- 2 Найманбаев М. А., Ультаракова А. А., Лохова Н. Г., Есенгазиев А. М. Исследование по извлечению ценных компонентов из отходов титано-магниевого производства (АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан, madali_2021@inbox.ru)..... 90
- 3 Смороков А. А., Кантаев А. С. Гидрометаллургическое обескремнивание титанового сырья соединениями фтора (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия, wolfraum@yandex.ru) 94
- 4 Булатов К. В.¹, Газалеева Г. И.¹, Дмитриева Е. Г.¹, Чесноков Ю. А.² Перспективы переработки побочных титаномагнетитовых концентратов руд Волковского месторождения (1 – АО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, gazaleeva_gi@umbr.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия) 96
- 5 Скачков В. М., Пасечник Л. А., С. Бибанаева А., Медянкина И. С., Сабирзянов Н. А. Утилизация алюминиевого лома и получение водорода высокой чистоты (ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, skachkov@ihim.uran.ru) 99
- 6 Никитина В. А.¹, Радушев А. В.¹, Чеканова Л. Г.¹, Касиков А. Г.² О возможности экстракции ионов РЗМ из серноокислых сред гидразидами α -разветвленных третичных карбоновых кислот фракции C₁₅-C₁₉ (1 – Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Пермский край, Россия, v.a.l.nik@yandex.ru; 2 – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, Мурманская область, a.kasikov@ksc.ru)..... 102
- 7 Нарембекова А.¹, Катренов Б. Б.², Жумаиев К.² Брикетирование доменного и конвертерного шлама для последующего обесцинкования (1 – КарТУ, Караганда, Казахстан, cрк-kru@mail.ru; 2 – ХМИ им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан) 104
- 8 Курбанов М. Ш., Эрназаров М., Тулаганов С. А., Нуралиев У. М., Панжиев Ж. А. Разработка опытно-промышленной установки для переработки техногенных отходов медного производства Алмалыкского ГМК (Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У. А. Арифова АН Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан, kurbanov@iplt.uz)..... 108
- 9 Артюшевский Д. И., Горшинева Е. А., Георгиева Э. Ю. Получение ценных продуктов из отходов производства фторида алюминия (Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, s202631@stud.spmi.ru)..... 110
- 10 Ордабаева А. Т., Мейрамов М. Г., Мулдахметов З. М., Газалиев А. М. Кавитационная обработка сланцевой смолы (ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», г. Караганда, Казахстан, aigul_serik_kz@mail.ru) 111
- 11 Агамирова А. С., Гончаров К. В., Садыхов Г. Б. Переработка продуктов обогащения черного титаномагнетитового концентрата месторождения Гремяха-Вырмес (ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, alexandra_0492@mail.ru) 114
- 12 Польшгалов С. Э., Колмачихина О. Б., Лобанов В. Г., Соколов Л. В., Коновалов М. В. Удаление углеродной фракции из лежалого клинкера цинкового производства (ФГАОУ ВО УрФУ им. Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, sergey.polygalov@urfu.ru) 116
- 13 Лобанов В. Г.¹, Рябухин Е. А.^{1,2}, Петров В. В.^{1,2}, Маковская О. Ю.¹, Вальнев В. А.¹ К проблеме переработки поликомпонентных маточных растворов аффинажного производства (1 – Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, lobanov-vl@yandex.ru; 2 – Акционерное общество «Уральские инновационные технологии», г. Екатеринбург, Россия, e.yrabukhin@gmail.com)..... 118

- 14 *Хабидулина Р. Э., Лобанов В. Г., Колмачихина О. Б., Наумов К. Д., Коновалов М. В.* Использование производных изотиануровой кислоты для выщелачивания золота из техногенного сырья (ФГАОУ ВО УрФУ им. Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; lobanov-vl@yandex.ru)..... 120
- 15 *Медянкина И. С., Пасечник Л. А.* Получение волластонита из хвостов мокрой магнитной сепарации обогащения титаномагнетитов (Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия, lysira90@mail.ru) 123
- 16 *Пестряков А. Н.^{1,2}, Колобова Е. Н.¹, Пакриева Е. Г.¹, Герман Д. Ю.¹, Григорьева А. Р.¹, Кузнецова С. Н.¹* Модифицированные катализаторы жидкофазной конверсии биоспиртов (1 – Томский политехнический университет, г. Томск, Россия; 2 – Севастопольский государственный университет, г. Севастополь, Россия, pestryakov2005@yandex.ru) 124
- 17 *Демин Б. Л.¹, Смирнов Л. А.^{1,2}, Сорокин Ю. В.¹, Щербаков Е. Н.³* Технологические особенности переработки металлургических шлаков в жидком состоянии с отбором и утилизацией тепла (1 – ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия, b.demin@uim-stavan.ru; 2 – ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия; 3 – ООО «Агат», г. Екатеринбург, Россия) 127
- 18 *Исагулов А. З.¹, Кацеев И. Д.², Сидорина Е. А.¹, Земляной К. Г.²* Механизм разрушения алюмосиликатных огнеупоров в процессе эксплуатации в присутствии фторсодержащих отходов (1 – Карагандинский технический университет, г. Караганда, Республика Казахстан, 2 – Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, kir77766617@yandex.ru) 129
- 19 *Холикулов Д. Б.¹, Бекбутаев А. Н.², Ниязметов Б. Е.², Нормуратов Р. И.³* Переработка окисленных медных руд месторождения Кальмакир (1 – Алмалыкский филиал Ташкентского государственного технического университета, г. Алмалык, Узбекистан, doniyor_xb@mail.ru; 2 – АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат», г. Алмалык, Узбекистан; 3 – Навийский горно-металлургический комбинат, г. Навоий, Узбекистан)..... 132
- 20 *Гуляков В. С., Вусихис А. С.* Переработка талькомагнезитовых отходов в защитное покрытие для сталеразливочной оснастки и графитизированных электродов для ДСП (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, gvs49@mail.ru) 135
- 21 *Манашев И. Р.¹, Манашева Э. М.²* Переработка циклонной пыли ферросилиция методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (1 – ООО «Научно-техническая производственная фирма «Эталон», г. Магнитогорск, Челябинская область, Россия, mir@ntpf-etalon.ru; 2 – МГТУ им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Челябинская область, Россия, kadirova.elya@mail.ru) 137
- 22 *Дильдин А. Н., Чуманов И. В., Матвеева М. А., Новоселов А. В.* Оценка возможности жидкофазного восстановления шлаков литейного производства (ФГБОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Златоуст, Челябинская область, Россия, chumanoviv@susu.ru)..... 141
- 23 *Стрижак П. А.¹, Вершинина К. Ю.², Романов Д. С.³* Относительные показатели эффективности сжигания отходов в составе композиционных жидких топлив (Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, ravelspa@tpu.ru) 143
- 24 *Успенская И. А., Коваленко Н. А., Архипин А. С., Белова Е. В., Дзубан А. В., Курдакова С. В., Матвеев А. С., Малютин А. С., Нестеров А. В., Петров В. Г.* Физико-химическое моделирование процессов переработки фосфогипса (МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия, ira@td.chem.msu.ru) 145
- 25 *Салганский Е. А.¹, Кислов В. М.¹, Цветков М. В.¹, Зайченко А. Ю.¹, Подлесный Д. Н.¹, Салганская М. В.¹, Цветкова Ю. Ю.¹, Кадиев Х. М.², Висалиев М. Я.², Зекель Л. А.²* Массоперенос и концентрирование редких металлов при фильтрационном горении углей (1 – Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия; 2 – Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия, sea@icp.ac.ru)..... 148
- 26 *Амдур А. М.¹, Федоров С. А.^{1,2}, Каримова П. Ф.¹* Извлечение золота из хвостов обогащения путем их высокотемпературной обработки (1 – ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия, engineer-ektb@rambler.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, saf13d@mail.ru) 150
- 27 *Овсянникова И. В., Быковский Н. А., Шулаев Н. С., Пряничникова В. В., Кадыров Р. Р.* Влияние ионов кадмия на некоторые морфологические показатели различных растений (Филиал ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия, inna.ovsyannikova.80@mail.ru) 152
- 28 *Алешин Д. С., Крашенинин А. Г., Танутров И. Н.* Обжиг сульфидного молибденового концентрата с кальцийсодержащей добавкой (ИМЕТ УрО РАН г. Екатеринбург, Россия, dmitriy.aleshin1@yandex.ru)..... 155
- 29 *Гаврилов А. С., Ординарцев Д. П., Крашенинин А. Г., Петрова С. А.* Осаждение кобальта из производственных растворов выщелачивания окисленных никелевых руд с применением 2-нафтола (ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук», г. Екатеринбург, Россия, gavrilo_208.90@mail.ru)... 157
- 30 *Беляков Ю. С., Таскин А. В., Федотов Д. Р., Хван А. С.* Производство модифицированного дорожного битума с использованием отработанных автомобильных шин, углеводородов и микродисперсных алюмосиликатов (Политехнический институт, Дальневосточный федеральный университет, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, Россия, taskin@yandex.ru)..... 160

31	Полянский Л. И. ¹ , Бабайлов Н. А. ² , Логинов Ю. Н. ³ Механические свойства рудотопливных брикетов, полученных методом валкового брикетирования (1 – ООО «Снайдермаш», г. Екатеринбург, Россия, info@spidermash.ru; 2 – ФГБУН «Институт машиноведения УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, n.a.babaylov@urfu.ru; 3 – ФГАУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, j.n.loginov@urfu.ru).....	163
32	Подусовская Н. В., Симонян Л. М. Исследование процесса безуглеродного селективного извлечения цинка и свинца из пыли электросталеплавильного производства (НИТУ МИСис, г. Москва, Россия, ndemidova_n@mail.ru, lmsimonyan@yandex.ru).....	165
33	Кологрива У. А., Волков А. И., Стулов П. Е. Гидрометаллургическая переработка предварительно обожженных ванадийсодержащих шламов (Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И. П. Бардина, г. Москва, Россия, ifowka@mail.ru).....	168
34	Курбанов М. Ш., Абдурахманов Б. М., Нуралиев У. М. Синтез нанопорошков карбида кремния на основе микрокремнезема (Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Республика Узбекистан, u.nuraliyev@mail.ru).....	169
35	Кологрива У. А., Волков А. И., Стулов П. Е. Исследование возможности получения железного концентрата из отходов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия (Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина, Москва, Россия, ifowka@mail.ru).....	171
36	Хохуля М. С., Фомин А. В., Алексеева С. А. Сравнительная оценка эффективности применения различных схем обогащения при переработке техногенного железосодержащего сырья АО «Олкон» переменного качества (Горный институт КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская область, Россия, m.hohulya@ksc.ru).....	173
37	Заблоцкая Ю. В., Садыхов Г. Б., Тужилин А. С. Получение искусственного рутила и синтетического волластонита из отечественного кремнисто-титанового сырья в концепции устойчивого развития (ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН)», г. Москва, Россия, nboxclear@gmail.com).....	176
38	Котельникова А. Л. ¹ , Пасечник Л. А. ² , Медянкина И. С. ² О возможности извлечения полезных компонентов из хвостов переработки отвальных медеплавильных шлаков (1 – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, kotelnikova@prtm.uran.ru; 2 – Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, Pasechnik@ihim.uran.ru).....	177
39	Вусихис А. С. Закономерности барботажного восстановления оксидных расплавов (ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, e-mail: vas58@mail.ru).....	179
40	Гончаров К. В., Кирюшкин А. А., Олюнина Т. В., Садыхов Г. Б. К вопросу утилизации ванадийсодержащих солянокислых растворов хлорида железа с регенерацией соляной кислоты (ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, goncharov-imet@mail.ru).....	181
41	Гордиенко П. С. ¹ , Крысенко Г. Ф. ¹ , Ярусова С. Б. ^{1,2} , Медков М. А. ¹ , Буравлев И. Ю. ^{1,3} , Курявый В. Г. ¹ , Шлык Д. Х. ¹ , Буравлева А. А. ³ Получение «белой сажи» из отходов борного производства (1 – Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, Приморский край, Россия; 2 – Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, г. Владивосток, Приморский край, Россия; 3 – Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Приморский край, Россия, yarusova_10@mail.ru).....	183
42	Занавескин К. Л., Занавескина С. М. Кинетика извлечения титана из отходов добычи нефти Ярегского месторождения методом хлорирования в реакторах кипящего слоя (Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия, zakon82@mail.ru).....	186
43	Булаев А. Г. Комплексный гидрометаллургический метод для переработки лежалых хвостов флотации полиметаллической руды и мышьяксодержащего медного концентрата (Институт микробиологии им. С. Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, Россия, bulaev.inmi@yandex.ru).....	189
44	Сычев А. В., Заякин О. В., Жучков В. И. Образование и использование отходов производства высококремнистых сплавов (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, ntm2000@mail.ru).....	191
45	Деткова Т. В. ¹ , Елисеев А. А. ² Исследование технологических особенностей использования колошниковой пыли в агломерационной шихте (1 – ПАО «Северсталь», г. Череповец, Вологодская область, Россия, tvdetkova@severstal.com; 2 – ПАО «Северсталь», г. Череповец, Вологодская область, Россия, aaeliseev@severstal.com).....	193
46	Заякин О. В. ¹ , Кель И. Н. ¹ , Жучков В. И. ¹ , Ренёв Д. С. ¹ , Пермяков Н. А. ^{1,2} Изучение влияния основности ниобийсодержащих концентратов на температуры размягчения (1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, dunnington@mail.ru; 2 – Институт новых материалов и технологий УрФУ, г. Екатеринбург, Россия).....	198
47	Лубяной Д. А. ¹ , Лубяной Д. Д. ¹ , Кузин Е. Г. ¹ , Шахманов В. Н. ¹ , Маркидонов А. В. ² , Миронов А. С. ¹ , Нерсисян Л. А. ¹ К вопросу о чугунах для производства чугунного литья из отходов и другого сырья в сибирском регионе (1 – Филиал Кузбасского государственного технического университета имени Т. Ф. Горбачева, г. Прокопьевск, Кемеровская обл., Россия, lubjanou@yandex.ru; 2 – Новокузнецкий институт (филиал) Кемеровского государственного университета, г. Новокузнецк, Кемеровская обл., Россия, markidonov_artem@mail.ru).....	201

48	Заякин О. В. ¹ , Михайлова Л. Ю. ¹ , Уполовникова А. Г. ¹ , Сычев А. В. ¹ , Ардышев А. А. ^{1,2} Термодинамический анализ силикотермического получения ферросплавов из ниобийсодержащих концентратов (1 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, zferro@mail.ru; 2 – Институт новых материалов и технологий УрФУ, г. Екатеринбург, Россия).....	202
49	Комолова О. А., Григорович К. В. Разработка математических моделей процессов обезуглероживания на установках вакуумирования стали (Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, o.a.komolova@gmail.com).....	205
50	Ем А. Ю., Морозов А. О., Жемков А. А., Погодин А. М., Румянцева С. Б., Комолова О. А., Григорович К. В. Изменение содержания оксидных неметаллических включений в металле на различных этапах производства коррозионностойкой стали (Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, ton.yem1994@gmail.com).....	209
51	Морозов А. О., Погодин А. М., Комолова О. А., Григорович К. В. Анализ технологии ковшевой обработки IF-стали (Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, morozov-morozov.an@yandex.ru).....	211
52	Салина В. А., Жучков В. И. Изучение влияния температуры и состава системы на восстановление марганца методом термодинамического моделирования (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, valentina_salina@mail.ru).....	214
53	Жемков А. А., Морозов А. О., Ем А. Ю., Комолова О. А., Григорович К. В. Анализ технологии производства стали для железнодорожных колес (Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, zhemkov96@mail.ru).....	216
54	Жуков В. П., Булатов К. В. Кинетика восстановления Fe ³⁺ железосиликатного шлака газами (CO, H ₂) и сульфидами (FeS, Cu ₂ S) в барботажных условиях (АО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, bulatov_kv@umbr.ru).....	219
55	Нечаев А. В. Возможности электрохимических технологий для решения проблем экологии при полировании сталей и сплавов из тугоплавких металлов (Уральский федеральный университет имени Первого президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия. a.v.nechaev@urfu.ru).....	225
56	Погодин А. М., Ем А. Ю., Комолова О. А., Григорович К. В. Разработка математической модели и программного обеспечения, моделирующего процессы образования неметаллических включений при ковшевой обработке трубных марок сталей (Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, lpog11@yandex.ru).....	227

Раздел 3. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ОЧИСТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ, СТОЧНЫХ ВОД, ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО ТОПЛИВА, РАДИОАКТИВНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

1	Куликова Т. В. ¹ , Майорова А. В. ¹ , Гуляева Р. И. ¹ , Горбунова Т. И. ² , Первова М. Г. ² Термолиз полихлорбифенилов и их производных (1 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, imeturoran@mail.ru; 2 – ИОС им. И. Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, gorbunova@ios.uran.ru).....	232
2	Берберова Н. Т., Пивоварова Н. А., Стороженко В. Н., Шинкарь Е. В., Смолянинов И. В. Эффективные подходы к извлечению и переработке кислых сернистых примесей углеводородного топлива (ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», г. Астрахань, Россия, berberova@astu.org).....	235
3	Локшин Э. П., Тареева О. А. Переработка монацитового концентрата методом сорбционной конверсии (ИХТРЭМС им. И. В. Тананаева ФГБУ ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, lokshin.ep@gmail.com).....	237
4	Торопчина М. А., Зубкова О. С., Георгиева Э. Ю. Получение технического раствора (Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, toropchina_maria@bk.ru).....	240
5	Назаренко М. Ю. Применение неорганической части горючих сланцев и сланцеозольных отходов в различных областях промышленности (ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», г. Санкт-Петербург, Россия, nazarenko_myu@pers.spmi.ru).....	242
6	Новоселова А. В. ^{1,2} , Смоленский В. В. ^{1,2} , Волкович В. А. ² , Бове А. Л. ^{1,2} Термодинамика и коэффициенты разделения пары Ду/У на Ga-электродЕ в эвтектических расплавах 3LiCl-2KCl и NaCl-2CsCl (1 – Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, alena_novoselova@list.ru; 2 – Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия).....	244
7	Шапошник А. В., Звягин А. А., Москалев П. В. Селективное определение токсичных газов химическими сенсорами (ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, г. Воронеж, Россия, a.v.shaposhnik@gmail.com).....	246
8	Шапошник А. В., Звягин А. А., Москалев П. В. Высокоселективный сенсор сероводорода (ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, г. Воронеж, Россия, a.v.shaposhnik@gmail.com).....	249
9	Линников О. Д. ¹ , Родина И. В. ¹ , Захарова Г. С. ¹ , Михалев К. Н. ² , Бакланова И. В. ¹ , Кузнецова Ю. В. ¹ , Гермов А. Ю. ² , Голобородский Б. Ю. ² , Тотюнник А. П. ¹ , Фаттахова З. А. ¹ Коагуляционная очистка растворов от ионов никеля	

- хлоридом железа (III) (1 – ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН), г. Екатеринбург, Россия, linnikov@mail.ru; 2 – ФГБУН Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН (ИФМ УрО РАН), г. Екатеринбург, Россия)..... 251
- 10 Миндубаев А. З.¹, Бабынин Э. В.³, Бадеева Е. К.², Минзанова С. Т.², Караева Ю. В.¹ Биодegradация фосфора и его соединений: веки развития направления (1 – Институт энергетических технологий ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия; 2 – Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия; 3 – ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань, Россия, a.mindubaev@knc.ru; mindubaev-az@yandex.ru) 253
- 11 Гаджиев М. Х., Куликов Ю. М., Тюфтяев А. С., Саргсян М. А., Юсупов Д. И., Сон Э. Е. Генератор низкотемпературной плазмы постоянного тока для утилизации промышленных отходов (ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», г. Москва, Россия, kulikov-yurii@yandex.ru) 255
- 12 Кашеков Д. Ю., Гончаров К. В., Олюнина Т. В., Садыхов Г. Б., Смирнова В. Б. Переработка зол от сжигания мазута на тепловых электростанциях (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, г. Москва, Россия, deniskashekov@mail.ru) 258
- 13 Ординарцев Д. П.¹, Печищева Н. В.¹, Зайцева П. В.¹, Валеева А. А.², Сушикова А. А.¹, Коробицына А. Д.¹, Белозерова А. А.¹, Петрова С. А.¹, Шуняев К. Ю.¹, Ремпель А. А.¹ Сорбция Cr (VI) и As (III) на поверхности наноструктурированного анатаза (1 – Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия, denis_ordinartsev@mail.ru; 2 – Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия)..... 260
- 14 Печищева Н. В., Хачина И. В., Ким А. В., Ординарцев Д. П., Эстемирова С. Х. Очистка сточных вод от Cr (VI) механоактивированным графитом в сочетании с землем Fe (0) (Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия, rechischeva@gmail.com) 262
- 15 Кузнецов Г. В., Янковский С. А. Обоснование по результатам экспериментальных и теоретических исследований эффективности утилизации отходов деревообрабатывающих производств при сжигании в составе топливных смесей на основе угля и древесины (Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, Jankovsky@tpu.ru) 265
- 16 Анахов С. В.¹, Харина Г. В.¹, Матушкина И. Ю.², Гузанов Б. Н.¹ Разработка плазмотрона для дожигания газообразных продуктов переработки опасных отходов (1 – ФГАОУ ВО РГППУ, г. Екатеринбург, Россия, sergej.anahov@rsyru.ru; 2 – ФГАОУ ВО УрФУ имени Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, 227433@rambler.ru) 267
- 17 Потемкин Д. И.^{1,2}, Усков С. И.², Шигаров А. Б.², Собянин В. А.², Брайко А. С.², Снытников П. В.^{1,2} Получение нормализованного топлива из факельных газов предприятий топливно-энергетического комплекса: дизайн катализатора, механизм реакции и технологическая реализация (1 – Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия, potema@catalysis.ru; 2 – Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия, pvsnyi@catalysis.ru)..... 270
- 18 Бодриков И. В.¹, Титов Е. Ю.¹, Васильев А. Л.², Ковылин Р. С.³, Титов Д. Ю.¹ Стимулированная нетермической плазмой переработка хлорбензолов в наноструктуры (1 – Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, e.titov@nntu.ru; 2 – Институт кристаллографии им. А. А. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия, a.vasiliev56@gmail.com; 3 – Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, Россия, gotan@iomc.ras.ru) 271
- 19 Козлов П. А., Паньшин А. М., Якорнов С. А., Избрехт П. А., Головкин Ф. П., Ивакин Д. А., Фатхутдинова О. А. Исследования и разработка комплекса мероприятий по обеспечению экологии производства цветных металлов (ОАО «УГМК», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, belozerova@tu-ugmk.com)..... 273
- 20 Авилон А. Э., Панфилов В. А. Инновационные системы экосорбции «Квалисорб» для очистки сложных промышленных стоков (Богдановичское ОАО «Огнеупоры», г. Богданович, Свердловская область, Россия, info@srb-expert.ru) 276
- 21 Шапкин Н. П.¹, Таскин А. В.², Шкуратов А. Л.¹, Хальченко И. Г.¹ Использование комплекса методов для выделения редкоземельных элементов из золошлаковых отходов тепловых электростанций Приморского края (1 – Институт наукоёмких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия, prshapkin@gmail.com; 2 – Политехнический институт, Дальневосточный федеральный университет, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, Россия, taskin@yandex.ru) 279
- 22 Кабак А. С.^{1,2}, Андрейков Е. И.^{1,2}, Косоговор С. А.² Утилизация полимерных отходов с получением химического сырья в коксовых печах. Рециклинг углеродных волокон из полимерных композиционных материалов (1 – Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, kas@ios.uran.ru; 2 – АО «ВУХИН», г. Екатеринбург, Россия)..... 282
- 23 Лебедь А. Б.¹, Верходанов Р. И.¹, Лебедь З. А.¹, Новокшианова В. Н.², Морозов М. Н.³, Прокудина Е. В.³ Извлечение меди и цинка из подотвальной воды (1 – НЧОУ ВО «ТВ УГМК», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, a.lebed@tu-ugmk.com; 2 – АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия; 3 – ОАО «Святогор», г. Красноуральск, Свердловская область, Россия)..... 284

- 24 Ведмидь Л. Б.¹, Федорова О. М.¹ Получение сложного манганита гадолиния-бария (1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, elarisa100@mail.ru) 287
- 25 Шулаев Н. С., Пряничникова В. В., Кадыров Р. Р., Быковский Н. А., Овсянникова И. В. Закономерности электрохимической очистки нефтезагрязненных грунтов при различном рельефе местности (ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Стерлитамак, Республика Башкортостан, Россия, nshulayev@rambler.ru) 291
- 26 Маркович С. И., Семушин В. В., Попова А. В., Кузнецов С. А. Рециклинг сплава Nd-Fe-B и синтез интерметаллических соединений кобальта с неодимом в солевых расплавах (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия, s.markovich@ksc.ru) 292
- 27 Челноков В. В.¹, Матасов А. В.¹, Раткин И. М.¹, Макаренков Д. А.², Глушко А. Н.² Моделирование и оценка эффективности магнитно-электрических активаторов сжигания промышленных отходящих газов (1 – Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, iIya.ratkin@yandex.ru; 2 – НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, г. Москва, Россия) 295
- 28 Барбин Н. М.¹, Кобелев А. М.¹, Терентьев Д. И.¹, Алексеев С. Г.², Титов С. А.¹, Зубарев И. А.¹, Прытков Л. Н.¹ Принципиальная схема газогенераторной установки для переработки радиоактивного графита (1 – Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия, NMBarbin@mail.ru; 2 – Уральский научно-исследовательский институт ВДПО, г. Екатеринбург, Россия) 297
- 29 Зелях Я. Д., Кузьменко А. В., Воинов Р. С., Мастоугин С. А. Улавливание оксидов азота при аффинаже серебра на АО «УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ» (АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, zyad@elem.ru) 299
- 30 Журавлев А. А. Влияние различных параметров плавки в ДСП на пенообразование шлака (УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, tzhs@urfu.ru) 302
- 31 Абдеев Э. Р.^{1,2}, Саитов Р. И.², Абдеев Р. Г.³, Фатыхов М. А.² Разработка процесса низкотемпературной переработки водонефтяной эмульсии нефтешламовых отходов (1 – ФГБОУ ВО «БашГУ», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, saitovri@mail.ru; 2 – ООО МНП «ТМО», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, air@bgutmo.ru; 3 – ООО «Химмаштехнология», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, arg@bgutmo.ru) 303
- 32 Вершинина К. Ю.¹, Стрижак П. А.¹, Кузнецов Г. В.¹ Критические условия воспламенения суспензионных топлив при утилизации отходов угле- и нефтепереработки (1 – ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия, kuznetsovgv@tpu.ru) 306
- 33 Стрижак П. А., Няшина Г. С., Глушков Д. О. Характеристики пиролиза и газификации биомассы (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, gsn1@tpu.ru) 309
- 34 Котляр А. В.¹, Терёхина Ю. В.¹, Яценко Р. А.¹, Дьяченко Н. Е.¹ Вскрышные породы и отсевы дробления месторождений песчаников Восточного Донбасса как техногенное сырье для производства строительной керамики (1 – Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия, yuliy-a-2209@mail.ru) 311
- 35 Алексеенко В. М., Жерлицин А. А., Кондратьев С. С. Исследование электроимпульсной переработки электронных печатных плат в многоканальном режиме (ИСЭ СО РАН, alexeenko@oit.hcei.tsc.ru) 314
- 36 Ушаков Н. В., Удоратина Е. В., Кучин А. В. Нефтесорбирующий материал на основе макулатуры (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Республика Коми, Россия, udoratina-ev@chemi.komisc.ru) 317
- 37 Кушу А. Ю., Пицаева К. В., Макарова А. С. Исследование индуцированной фитоэкстракции ртути из почв растением Sinapis Alba (ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия, ana.kushu@yandex.ru) 319
- 38 Сапрошина А. А. Эффективность использования солей оксидилендифосфоновой кислоты для очистки водных объектов (ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия, nakasap@mail.ru) 321
- 39 Быковский Н. А., Шулаев Н. С., Пучкова Л. Н., Фанакова Н. Н. Ресурсосберегающая технология переработки сточных вод гальванического производства с получением концентратов хрома и никеля (ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Стерлитамак, Башкортостан, Россия, nbikovsky@list.ru) 324
- 40 Колесников А. В., Гайдукова А. М., Бродский В. А., Давыдова Т. В., Перфильева А. В. Электрофлотомембранная технология переработки низкоконцентрированных жидких техногенных отходов, содержащих Ti и Sc (Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия, avkolesnikov@mict.ru) 326
- 41 Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Об утилизации отходов переработки германиевых концентратов (Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН), г. Екатеринбург, Россия, intan38@live.ru) 328
- 42 Шопперт А. А.¹, Логинова И. В.¹, Валеев Д. В.² Новый щелочной метод извлечения алюминия из золы уноса от сжигания углей при атмосферном давлении (1 – ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, a.a.shoppert@urfu.ru, i.v.loginova@urfu.ru; 2 – ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского», Москва, Россия, dmvalееv@yandex.ru) 331

43	Звонцов Н. О., Рогожников Д. А. Исследование вскрытия арсенопирита при низкотемпературном обжиге в инертной атмосфере (ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, zvontsovn@mail.ru).....	335
44	Калинин А. С. Особенности зависимости холодной прочности агломератов от химического состава при увеличении показателя основности (НИТУ «МИСиС», г. Москва, artemijkalinin@yandex.ru).....	337
45	Зобнин Б. Б. ¹ , Шокуров Д. С. ² , Королев О. А. ³ Стендовые испытания безреагентной очистки кислых рудничных вод (1 – УГГУ, г. Екатеринбург, Россия, zobninbb@mail.ru; 2 – ООО «iDenser», г. Екатеринбург, Россия, idenser@gmail.com; 3 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, 9030821087@mail.ru).....	340
46	Спекторук А. А. ¹ , Гонтарь А. В. ² , Шешуков О. Ю. ³ , Матюхин О. В. ³ , Михеенков М. А. ^{3,4} , Журавлев С. Я. ³ , Журавлева А. Я. ³ , Подгорбунских М. С. ¹ , Дзюбайло Р. В. ⁵ Современные технические решения по утилизации техногенных отходов углеграфитового производства с максимальным извлечением компонентов и организации безотходного производства (1 – АО «ЭПМ-НовЭЗ», г. Новосибирск, Россия; 2 – ООО НПП «ТЭК», г. Томск, Россия; 3 – Институт новых материалов и технологий УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, o.v.matiukhin@urfu.ru; 4 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, 5 – ОАО «Уралметаллурэнерго», г. Екатеринбург, Россия).....	343
47	Королев А. А., Шунин В. А., Тимофеев К. Л., Мальцев Г. И., Воинов Р. С., Абакумов В. В. Кинетика цементации ртути и селена на алюминии (АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия, v.shunin@elem.ru).....	346
48	Бабенко А. А., Смирнов Л. А., Уполовникова А. Г., Сметанников А. Н. Разработка состава экологически чистых бесфтористых шлаков ковшевой металлургии стали (ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, babenko251@gmail.com).....	349
49	Шешуков О. Ю. ^{1,2} , Михеенков М. А. ^{1,2} , Егизарьян Д. К. ^{1,2} Переработка продуктов обжига после извлечения цинка из техногенных образований (1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, Silast@mail.ru; 2 – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, o.j.sheshukov@urfu.ru).....	350
50	Досекинов М. С., Шотанов А. Е., Алмагамбетов М. С., Нургали Н. З. Определение глубины карбонизации строительных изделий из лежалых шлаков рафинированного феррохрома, полученных автоклавным методом (ТОО «НИИЦ ERG», г. Актобе, Республика Казахстан, murat.dossekenov@erg.kz).....	354
51	Фёдорова Т. В. ¹ , Савинова О. С. ¹ , Глазунова О. А. ¹ , Моисеенко К. В. ¹ , Еремин С. А. ^{1,2} Применение базидиомицетов из различных экофизиологических групп для утилизации эфиров фталевой кислоты (1 – Институт биохимии им. А. Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, Москва, Россия; 2 – Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия, eremin_sergei@hotmail.com).....	357
52	Осинкина Т. В. ¹ , Красиков С. А. ¹ , Жилина Е. М. ¹ , Русских А. С. ¹ , Кузнецов И. В. ² , Каленова М. Ю. ² Термодинамическая оценка взаимодействия циркониевых сплавов с фторидными и оксидными шлаками (1 – ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, sankr@mail.ru; 2 – АО «ВНИИХТ», г. Москва, Россия, ivan7501966@mail.ru).....	359
53	Ленченкова Л. Е. ¹ , Якубов Р. Н. ¹ , Челноков В. В. ² , Ленченков Н. С. ² Оптимизация технологии комплексного воздействия на неоднородный пласт с применением гидродинамического моделирования (1 – ФГБОУ ВО УГНТУ, г. Уфа, Россия, lenchenkova@mail.ru; 2 – ФГБОУ ВО РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия).....	362
54	Максимов А. Л. ¹ , Цивадзе А. Ю. ² , Фридман А. Я. ² , Туманян Б. П. ³ , Новиков А. К. ² , Кучинская Т. С. ¹ , Баринов Р. А. ² , Карина О. В. ³ Растворение и безотходная переработка резервуарных нефтешламов (1 – Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия, kuchinskaya@ips.ac.ru; 2 – Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия; 3 – РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, г. Москва, Россия).....	364
55	Пензик М. В., Козлов А. Н. Изучение физико-химических свойств биоуглей (ФГБУН Институт систем энергетики имени Л. А. Мелентьева СО РАН, г. Иркутск, Россия, penzik@isem.irk.ru).....	367
56	Дмитриев А. Н. ¹ , Цикарев В. Г. ² , Витькина Г. Ю. ¹ , Ялунин М. С. ¹ , Вязникова Е. А. ¹ , Алекторов Р. В. ¹ , Катаев В. В. ¹ Утилизация титансодержащей циклонной пыли в доменном производстве (1 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, 20procents@mail.ru; 2 – ООО «НПП ФАН», г. Екатеринбург, Россия, tsikarevv@mail.ru).....	371
57	Федосеев А. Н., Макарова А. С. Сравнение эффективности различных методов стабилизации ртутьсодержащих отходов (ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, andrew7080@yandex.ru).....	375
58	Волков Д. С. ^{1,2} , Котельникова А. Д. ² , Рогова О. Б. ² , Михеев И. В. ¹ Оценка фитотоксичности ЗШО при внесении в почву с использованием овса и гороха в качестве тестовых культур (1 – Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия, dmsvolkov@gmail.com, mikheev.ivan@gmail.com; 2 – Отдел химии и физикохимии почв, Почвенный институт им. В. В. Докучаева, г. Москва, Россия, olga_rogova@inbox.ru, a.d.kotelnikova@gmail.com).....	377

Раздел 4. РАЗРАБОТАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПО УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

- 1 Колмачихина Э. Б.¹, Наумов К. Д.¹, Сапьянов С. А.², Блудова Д. И.¹, Голибзода З. М.¹ Селективное выделение меди из литий-ионных аккумуляторов (1 – ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, e.b.khazieva@urfu.ru; 2 – ООО «Русский кобальт», г. Кировград, Свердловская область, Россия, info@ruscobalt.ru)..... 381
- 2 Колмачихина Э. Б.¹, Наумов К. Д.², Сапьянов С. А.¹, Блудова Д. И.¹, Галибзода З. М.¹ Переработка солевых и щелочных элементов питания гидрометаллургическим способом (1 – ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, e.b.khazieva@urfu.ru; 2 – ООО «Технологии вторичных металлов», г. Екатеринбург, Россия, sectetech2020@gmail.com)..... 382
- 3 Гунич С. В.¹, Еремин А. Я.² Разработка технологии термического обезвреживания твердых коммунальных отходов методом сухого среднетемпературного пиролиза в многокамерном реакторе непрерывного полукоксования (1 – ООО «Технопарк», г. Тамбов, Россия, technoplusproject@yandex.ru; 2 – АО «Восточный углехимический научно-исследовательский институт», г. Екатеринбург, Россия, ukovuhin@mail.ru)..... 383
- 4 Загиров Н. Н., Логинов Ю. Н., Иванов Е. В., Галиев Р. И. Энергоресурсоэффективная переработка баночных отходов из-под различных напитков с применением метода совмещенной прокатки-прессования (ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия, kafomd_1@mail.ru)..... 385
- 5 Джабаров Г. В., Сапунов В. Н., Шадрин В. В., Орел П. А., Зьем Ньи Чан, Магорина Л. Н., Воронов М. С. Сравнение эффективности проведения деполимеризации отходов ПЭТ калиевыми мылами в среде различных полиолов (Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, ricsaura@yandex.ru)..... 388
- 6 Добкович Й. Д. Переработка органических отходов производства и потребления – снижение негативного влияния на окружающую среду (ООО «ГАЙЯ», г. Санкт-Петербург, Россия, jd@gaia-ru.com)..... 391
- 7 Ларионова О. В. Экономическое обоснование внедрения технологии утилизации органической фракции отходов производства и потребления на примере технологии рекуперации органики GAIA (Группа компаний «ЭТТОН», г. Москва, Россия, olgaist1962@gmail.com)..... 392

Раздел 5. ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

- 1 Бажин В. Ю., Халифа А. А. Кинетические особенности технологии получения окатышей из красного шлама при обработке в водородном потоке (Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, bazhinalfoil@mail.ru)..... 396
- 2 Кирилова М. А., Лебедев А. Б. Эндотермические эффекты при формировании порошковых материалов, содержащих красный шлак (ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», г. Санкт-Петербург, Россия, rrrrrazzzzz@bk.ru, 2799957@mail.ru)..... 399
- 3 Пасечник Л. А., Медянкина И. С., Скачков В. М., Бибанаева С. А., Бамбуров В. Г. Получение магнитных порошков при переработке бокситов и красных шламов (Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru)..... 401
- 4 Зиновеев Д. В.¹, Грудинский П. И.¹, Дюбанов В. Г.¹, Пасечник Л. А.², Петелин А. Л.³ Комплексная пиро-гидрометаллургическая переработка красных шламов с извлечением железа, алюминия, титана и скандия (1 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, dzinoveev@imet.ac.ru; 2 – Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru; 3 – НИТУ МИСЦ, г. Москва, Россия, alexander-petelin@yandex.ru)..... 404
- 5 Бибанаева С. А., Сабирзянов Н. А., Пасечник Л. А., Скачков В. М., Суриков В. Т. Влияние металлических добавок на процесс переработки красного шлама гидрохимическим способом (Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, bibanaeva@mail.ru)..... 407
- 6 Костикова Г. В., Шаров В. Э., Сальникова Е. В., Жилон В. И. Влияние температуры на процессы экстракционного извлечения РЗЭ и скандия тетраактилдигликольамином (ТОДГА) из растворов минеральных кислот (Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва, Россия, galyna_k@mail.ru)..... 408
- 7 Танутров И. Н., Свиридова М. Н., Чесноков Ю. А., Маришук Л. А. Совместное выщелачивание замасленной прокатной окалины и красного шлама (Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН), г. Екатеринбург, Россия, itanutrov@bk.ru)..... 410
- 8 Чесноков Ю. А., Маришук Л. А., Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Пирометаллургическая схема совместной переработки красных шламов и прокатной окалины (Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН), г. Екатеринбург, Россия, garlics@list.ru)..... 415

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ИНЖИНИРИНГУ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Л. И. Леонтьев^{1,2}, В. П. Мешалкин^{3,4,5}

(1 – Президиум РАН, г. Москва, Россия; 2 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; 3 – РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия; 4 – СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург, Россия; 5 – ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия, vpmeshalkin@gmail.com)

Научной целью успешно выполняемого с 2018 по 2021 г. междисциплинарного конкурса Российского фонда фундаментальных исследований № 824 является разработка фундаментальных физико-химических, технологических, аппаратурно-технических, организационно-логистических и компьютерно-информационно-математических основ инжиниринга энергоресурсоэффективных экологически безопасных технологий и производств переработки промышленных отходов в экспортно ориентированную конкурентоспособную продукцию с высокой добавленной стоимостью и в энергию, что позволит уменьшить количество направляемых на захоронение отходов, повысить глубину переработки сырьевых ресурсов, существенно увеличить степень переработки отходов в конечные полезные продукты и в энергию, обеспечить ликвидацию полигонов техногенных отходов, снизив негативное воздействие на окружающую среду и повысив качество жизни населения РФ.

Цель и основные задачи конкурса полностью соответствуют:

- Указу Президента РФ В. В. Путина от 07.05.2018 № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года»;
- Концепции Национальной технологической инициативы, выдвинутой Президентом РФ В. В. Путиным в послании Федеральному собранию от 4 декабря 2014 г.;
- Приоритетным направлениям научно-технологического развития, сформулированным в «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», утвержденной Указом Президента РФ № 642 от 1 декабря 2016 г.;
- Основным положениям Указа Президента РФ № 889 от 4 июня 2008 г. «О некоторых мерах по повышению энергетической и экологической эффективности российской экономики»;
- Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г. (Распоряжение Правительства Российской Федерации от 25.01.2018 г. № 84-р).

Распределение отобранных экспертным советом РФФИ для финансирования проектов по федеральным округам представлено на рисунке.

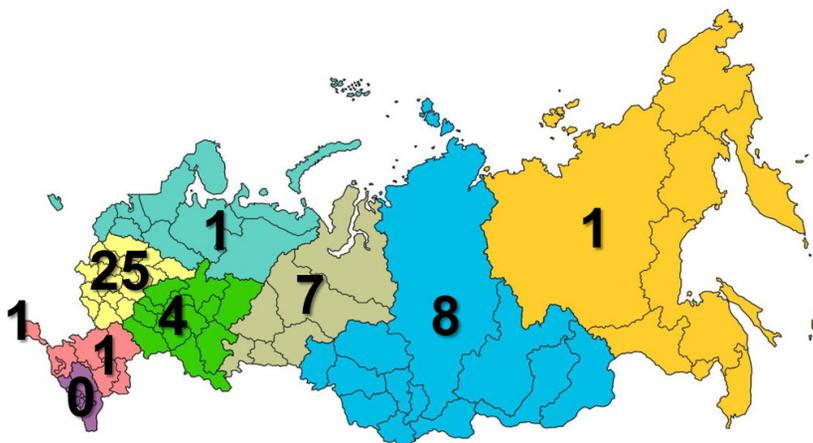


Рис. Распределение отобранных для финансирования проектов по федеральным округам: Северо-Западный федеральный округ – 1; Центральный федеральный округ – 25; Приволжский федеральный округ – 4; Южный федеральный округ – 2 (включая 1 от Республики Крым); Уральский федеральный округ – 7; Сибирский федеральный округ – 8; Дальневосточный федеральный округ – 1

Все 48 проектов, отобранных экспертным советом РФФИ для финансирования, получили оценки «хорошо» и «отлично» и приведены в таблице.

Таблица

Проекты, прошедшие конкурсный отбор

№	Руководитель	Номер проекта	Название проекта
1	Амдур А. М.	18-29-24081	Разработка научных основ энергоресурсоэффективной технологии обогащения техногенных образований с целью извлечения микродисперсного золота и платины путем их тепловой обработки
2	Баулин В. Е.	18-29-24069	Физико-химические основы сорбционных технологий переработки техногенных отходов
3	Берберова Н. Т.	18-29-24001	Комплексный подход к разработке энергосберегающих экологически чистых методов удаления сернистых отходов из нефтепродуктов и получению практически полезных соединений серы
4	Бодриков И. В.	18-29-24008	Фундаментальные основы переработки хлорированных отходов в ликвидные продукты действием низковольтных импульсных разрядов в жидких средах
5	Булаев А. Г.	18-29-24103	Разработка комплексной гидрометаллургической технологии переработки отходов обогащения и металлургии
6	Васенев И. И.	18-29-24185	Научные основы разработки и управления эксплуатацией информационной интеллектуальной системы мониторинга и прогнозирования оценки воздействия на окружающую среду отходов круглогодичного содержания автодорог
7	Винокуров Е. Г.	18-29-24212	Разработка бестермического бессточного способа обезвреживания ртутьсодержащих отходов
8	Волков А. И.	18-29-24074	Физико-химические основы комплексной переработки шламов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия
9	Волков Д. С.	18-29-24076	Применение золошлаковых отходов топливно-энергетического комплекса в качестве почвенных мелиорантов
10	Гонопольский А. М.	18-29-24196	Разработка физико-химических основ энергоресурсоэффективной технологии получения товарных литийсодержащих соединений из отработанных источников тока
11	Григорович К. В.	18-29-24146	Разработка фундаментальных основ комплексной, энерго- и ресурсоэффективной, безопасной для окружающей среды технологии производства стратегически важных коррозионностойких хромистых сталей, основанной на экономном легировании, использовании и переработке техногенных отходов предприятий металлургической индустрии
12	Жерлицын А. А.	18-29-24079	Электроразрядное дробление отработанных электронных печатных плат с целью утилизации и извлечения цветных металлов
13	Жилов В. И.	18-29-24134	Селективное экстракционное извлечение Sc из отходов алюминиевого производства
14	Жучков В. И.	18-29-24027	Исследование физико-химических характеристик техногенных отходов ферросплавного производства и разработка фундаментальных технико-экономических основ их эффективной экологически безопасной переработки
15	Занавескин К. Л.	18-29-24187	Физико-химические основы энергоресурсоэффективной экологически безопасной технологии производства тетрахлорида титана на основе глубокой переработки флотационных кварц-лейкоксеновых концентратов – отходов нефтедобычи
16	Заходяева Ю. А.	18-29-24170	Разработка экстракционных методов выделения ионов металлов из технологических растворов переработки отходов электроники
17	Кидалов С. В.	18-29-24129	Физико-химические научные основы процессов получения углеродных наноматериалов переработкой отвалов лигнина и древесной коры
18	Колесников В. А.	18-29-24010	Создание фундаментальных основ энергоресурсоэффективной экологически безопасной электрофлотомембранной технологии переработки низкоконцентрированных жидких техногенных отходов, содержащих Ti и Sc
19	Кузнецов Г. В.	18-29-24099	Обоснование по результатам экспериментальных и теоретических исследований эффективности сжигания отходов деревообрабатывающих производств в составе топливных смесей на основе угля и древесины
20	Куликова Т. В.	18-29-24126	Разработка физико-химических основ комплексного метода обезвреживания техногенных хлорсодержащих отходов
21	Кустов Л. М.	18-29-24182	Новые подходы в конверсии лигноцеллюлозы и углеродсодержащих отходов в ценные продукты
22	Ленченкова Л. Е.	18-29-24086	Разработка новых органо-гибридных материалов на основе отходов переработки целлюлозы и других природных полимеров для применения в энергоресурсоэффективных технологиях, направленных на решение актуальных экологических и технологических проблем нефтедобывающей отрасли
23	Лесовик В. С.	18-29-24113	Трансдисциплинарность как теоретическая основа рационального использования техногенного сырья для энергоэффективных технологий производства строительных композитов нового поколения

24	Ломовский О. И.	18-29-24028	Научные основы механохимического получения и сжигания композитного порошкового топлива из угля и отходов деревообрабатывающих, целлюлозно-бумажных производств и сельского хозяйства
25	Лупян Е. А.	18-29-24121	Разработка методов и основ дистанционного компьютеризированного мониторинга изменений окружающей среды в местах расположения источников техногенных отходов и отходов
26	Макаренков Д. А.	18-29-24220	Теоретические основы физико-химических процессов и разработки конструкций магнитно-электрических активаторов сжигания промышленных отходящих газов для генерации теплоты и повышения экологической безопасности продуктов горения
27	Максимов А. Л.	18-29-24137	Экологически безопасная переработка нефтешламов с получением металлов и синтетической нефти методами гидротермического суспензирования с помощью комплексобразующих агентов и деметаллизации на сорбирующих электрохимических матрицах
28	Михеенков М. А.	18-29-24064	Разработка физико-химических и термодинамических основ возгонки трудно-извлекаемых форм цинка из техногенных образований пирометаллургическими методами с формированием в продуктах обжига ценных товарных продуктов
29	Панченко С. В.	18-29-24094	Научные основы инжиниринга энергоресурсоэффективных экологически безопасных производств переработки отходов апатит-нефелиновых руд на горно-обогатительных комбинатах
30	Пестряков А. Н.	18-29-24037	Каталитическая конверсия жидких отходов процессов лесохимии и переработки биомассы в условиях, соответствующих требованиям «зеленой химии»
31	Петелин А. Л.	18-29-24186	Изучение процессов роста зерен железа при твердофазном карботермическом восстановлении в высокодисперсных многокомпонентных железосодержащих системах на примере красного шлама
32	Поляков П. В.	18-29-24122	Поведение гетерогенных биполярных электродов, разрабатываемых для глубокой переработки деактивированных катализаторов с получением металлов платиновой группы, алюминия высокой чистоты и кислорода
33	Салганский Е. А.	18-29-24029	Физико-химические основы безопасной для окружающей среды технологии извлечения стратегически важных металлов и их соединений из бедных руд и отходов методом фильтрационного горения
34	Сапунов В. Н.	18-29-24009	Научные основы комплексной энергоресурсоэффективной экологически безопасной переработки техногенных твердых полиэфирных отходов
35	Селиванов Е. Н. Вусихис А. С.	18-29-24093	Закономерности селективного извлечения полезных компонентов из шлаков цветной металлургии во взаимосвязи восстановительных процессов с гидродинамикой в барботируемом расплаве
36	Снытников П. В.	18-29-24015	Получение нормализованного топлива из факельных газов предприятий топливно-энергетического комплекса: дизайн катализатора, механизм реакции и технологическая реализация
37	Сон Э. Е.	18-29-24203	Фундаментальные основы плазменной энергоресурсоэффективной обработки промышленных отходов, в том числе опасных
38	Спиридонов М. В.	18-29-24204	Высокочувствительные методы газоанализа на основе принципов лазерной спектроскопии инфракрасного диапазона
39	Старых Р. В.	18-29-24166	Разработка физико-химических основ пирометаллургических методов нейтрализации мышьяксодержащих соединений при переработке природных руд и техногенных отходов
40	Тананаев И. Г.	18-29-24138	Научные основы технологии извлечения редких и редкоземельных элементов из отходов предприятий топливно-энергетического комплекса
41	Танутров И. Н.	18-29-24143	Фундаментальные основы технологии получения конкурентоспособных железосодержащих продуктов из отходов переработки бокситов и прокатного производства
42	Успенская И. А.	18-29-24167	Физико-химическое моделирование процессов переработки фосфогипса как основа создания новых технологий утилизации техногенных отходов
43	Фатыхов М. А.	18-29-24178	Научные основы энергоресурсоэффективных процессов и прикладные методы экологически безопасной СВЧ-переработки нефтешламовых отходов
44	Чумарев В. М. Гуляева Р. И.	18-29-24051	Развитие физико-химических основ пирометаллургических методов обогащения и селекции для новых ресурсосберегающих технологий извлечения тантала, ниобия и сопутствующих металлов из бедного рудного сырья и отходов
45	Шаманский В. А.	18-29-24047	Исследование термодинамики и кинетики термохимических превращений лигноцеллюлозного сырья в целях повышения эффективности его использования в энергетических и утилизационных установках
46	Шапошник А. В.	18-29-24128	Исследование физико-химического механизма и создание математической модели для приборов типа «электронный нос», основанных на временном разделении хемосорбционных и электрофизических процессов

47	Шарыпов О. В.	18-29-24007	Фундаментальные основы новых комплексных энергоресурсоэффективных экологически безопасных технологий использования и переработки углеродосодержащих техногенных отходов
48	Шулаев Н. С.	18-29-24041	Экологически безопасная электрохимическая переработка отходов – нефтезагрязненных грунтов

На основе системного анализа научных результатов всех проектов нами предлагаются следующие перспективные направления теоретико-экспериментальных исследований по инжинирингу высокоинтенсивных энергоресурсоэффективных химических технологий и химико-технологических систем.

Для успешной реализации основных целей устойчивого развития человечества и создания безотходной, или «круговой», цифровой экономики в условиях промышленной революции «Индустрия 4.0» с учетом концепции конвергенции «нано-био-информационно-когнитивно-социальных» (НБИКС) технологий необходимо особое внимание уделять проведению фундаментальных и прикладных НИР в области инжиниринга высокоинтенсивных энергоресурсоэффективных химических технологий и экологически безопасных химико-технологических систем (ХТС), включая ХТС переработки техногенных отходов, по следующим приоритетным направлениям:

- интенсификация, комбинирование и миниатюризация химико-технологических процессов (ХТП);
- цифровизированный инжиниринг и логистическое управление эксплуатацией энергоресурсоэффективных экологически безопасных наукоемких ХТС и цепей поставок (ЦП) предприятий, в том числе безотходных природоподобных ХТП и ХТС и инжиниринг «зеленых» ЦП в реальном секторе экономики;
- многомасштабное компьютерное моделирование ХТП, структуры веществ и композиционных материалов;
- компьютерная оптимизация и автоматизированный синтез энергоресурсоэффективных ХТС и ЦП, инжиниринг цифровизированных робото-кибернетических интеллектуальных производств и предприятий;
- оценка энергоресурсоэффективности этапов жизненного цикла продукции нефтегазохимического и металлургического комплекса;
- рациональное природопользование с широким применением возобновляемых природных ресурсов;
- комбинированная энергоресурсоэффективная переработка и логистическое управление экологически безопасным обращением с промышленными и коммунальными отходами и стоками;
- захоронение отходов в геофизических образованиях;
- цифровизированный мониторинг окружающей среды (ОС) с применением дронов и других беспилотных средств;
- компьютерная оценка воздействия на ОС техногенных систем;
- минимизация экологических, производственных, предпринимательских и финансовых рисков для предприятий.

УДК 669.054.82. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.60.16.003

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

К. В. Булатов, Г. И. Газалева

(ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, gazaleeva_gi@umbr.ru)

Аннотация. В статье приведены данные исследования хвостов и шламов железорудных обогатительных фабрик, доменных, мартеновских и конвертерных шлаков с разработкой схем их переработки.

В последнее время вопросам экологической безопасности переработки минерального сырья и эффективной переработки техногенных месторождений в России уделяется особое внимание. Современные

технологии и оборудование дают возможность частично или полностью извлекать полезные металлы и (или) минералы из техногенного сырья. Особенности техногенного сырья – экологическая опасность различной степени, залегание на поверхности, наличие видоизмененных минералов и соединений, малый размер частиц.

Проблемы, связанные в настоящее время с техногенными образованиями в России, являются одними из важнейших. Самая главная проблема – постоянное увеличение объемов техногенных продуктов, которое несоизмеримо с их использованием. Одними из самых крупнотоннажных отходов являются отходы черной металлургии. Это и шлаки различных переделов, и хвосты обогатительных фабрик, и различные виды шламов.

Хвосты и шламы железорудных фабрик. В России основу разрабатываемых железных руд составляют магнетитовые руды. Хвосты таких обогатительных фабрик представлены в основном гематитом и сложными алюмосиликатами. Присутствует в них также некоторая доля магнетита, гетита и гидрогетита. В мире значительную долю перерабатываемых руд составляют гематитовые руды. Это характерно для сырьевой базы Индии и, в некоторой степени, Китая. Переработка гематитовых хвостов основана на использовании либо высокоградиентной магнитной сепарации, либо флотации аминами. Отличительной особенностью гематитовых хвостов является их высокая шламуемость, а также измененные (пониженные) магнитные свойства материала. Часто в хвостохранилищах хвосты обогатительных фабрик смешиваются со шламовыми отходами металлургического производства (замасленной окалиной), имеющими повышенное содержание железа за счет присутствия металлической фазы. Очистка и обогащение таких отходов достаточно сложны из-за загрязнения до 4–6% нефтяными фракциями.

Шламовые хвосты Магнитогорского металлургического комбината (ММК) изучались с целью разработки и внедрения технологии их обогащения. Исследования показали, что в пробе шламов магнетит находится в тесной связи с гематитом – мартитом. Нерудные минералы, начиная с класса крупности –1,0+0,5 мм, практически полностью в свободном состоянии.

Особенностью хвостохранилища ММК является длительность хранения исходных шламовых хвостов. В связи с этим в них присутствуют смерзшиеся частицы, глина и различные органические остатки. Дезинтеграция происходит в шнекозубчатой дробилке и бутаре. Промывка песков и удаление шламов осуществляется в спиральном классификаторе. Обесшламливание предусмотрено для удаления растительных остатков и глинистых шламов, образованных в процессе дезинтеграции и промывки. Пески дешламации поступают в процесс обогащения совместно с подрешетным продуктом грохота. Шламы и хвосты обогащения удаляются обратно в шламоохранилище.

На основании анализа результатов изучения минерального состава и степени раскрытия минералов с учетом информации и результатов ранее выполненных исследований [1, 2] на исходных хвостах естественной крупности (–2,0+0,0 мм) в АО «Уралмеханобр» была проведена мокрая магнитная сепарация при напряженности магнитного поля 1500 Э.

Этот режим обеспечивает эффективное удаление в магнитный продукт минералов: магнетита, агрегатов магнетит – гематит и магнетит – гетит. В итоге был получен магнетитовый концентрат. В процессе исследований содержание железа в магнетитовом концентрате изменялось от 61,5 до 62,6%. Средние результаты мокрого магнитного обогащения представлены в таблице 1.

Таблица 1

Средние результаты магнитного обогащения в слабом поле

Продукты обогащения	Выход, %	Массовая доля железа, %	Извлечение железа, %
Концентрат ММС (магнетитовый)	20,00	61,80	42,92
Хвосты ММС	76,00	20,85	55,01
Обесшламленный исходный продукт	96,00	29,38	97,93

По результатам выполненных исследований установлено, что среднее содержание железа в магнетитовом концентрате составляет 61,8%, выход концентрата 20,0%, извлечение железа в концентрат 42,92%.

Далее исследования были направлены на получение железного концентрата из гематита и кондиционного объединенного концентрата. Рассматривались несколько вариантов. Первый вариант – высокоградиентная мокрая магнитная сепарация (ВГММС). Второй вариант – комбинирование ВГММС с операциями гравитации в винтовых сепараторах.

Исследования по магнитной сепарации хвостов ММС выполнялись при напряженности магнитного поля от 6000 до 12000 Э.

Технологические исследования показали, что при увеличении напряженности магнитного поля от 6000 до 12000 Э происходит резкое увеличение выхода магнитного продукта – от 14,0 до 42,4%, при этом содержание железа в нем снижается с 28,13 до 22,62%. Это связано с тем, что с увеличением напряженности магнитного поля в магнитный продукт переходит все большее количество нерудных железистых минералов с низким содержанием железа, что приводит к увеличению выхода и снижению содержания железа в магнитном продукте. Оптимальной напряженностью магнитного поля можно считать напряженность 8000 Э, при которой выход магнитного продукта составляет 16,0%, содержание железа в нем 27,8%. Данный режим обеспечивает достаточно эффективное выделение слабомагнитных рудных минералов в магнитный продукт.

Общим выводом проведенных исследований по использованию ВГММС является то, что отдельно данную операцию использовать нецелесообразно. Однако был подобран оптимальный режим ВГММС для последующего обогащения гравитационными методами. Результаты гравитационного обогащения хвостов ММС представлены в таблице 2.

В результате гравитационного обогащения на винтовом сепараторе получен гематитовый концентрат с содержанием железа 48,82%. Содержание железа в суммарном магнетито-гематитовом концентрате составляет 59,0%.

Таблица 2

Результаты гравитационного обогащения на винтовом сепараторе

Продукты обогащения	Выход, %	Массовая доля железа, %	Извлечение железа, %
Крупность –2,0+0,2 мм			
Тяжелая фракция	1,7	45,74	2,70
Легкая фракция	6,14	22,75	4,85
Надрешетный продукт кр. –2,0+0,2 мм	7,84	27,73	7,55
Крупность – 0,2 +0 мм			
Тяжелая фракция	3,80	50,20	6,62
Легкая фракция	4,36	8,39	1,27
Подрешетный продукт кр. –0,2+0 мм	8,16	27,87	7,89
Суммарные показатели			
Тяжелая фракция кр. –2,0+0 мм	5,50	48,82	9,32
Легкая фракция кр. –2,0+0 мм	10,50	16,79	6,12
Исходный магнитный продукт ВММС	16,00	27,80	15,44

Технология была запроектирована, установка построена и запущена в работу. Особенностью внедренной технологии переработки шламовых хвостов ММК является использование нового высокоградиентного магнитного сепаратора на постоянных магнитах, созданного специально для этих целей компанией «ЭРГА» (рис. 1).

Удаление нефтепродуктов из железосодержащих отходов с использованием кавитационной обработки. Для разработки новой технологии переработки замасленных шламов ММК исследовалась возможность применения кавитационной обработки пульпы. Объектом исследований были выбраны замасленные шламы Левобережного отстойника промливневых стоков ММК. Изучение химического состава проб показало, что для трех первых карт намыва хвостохранилища колебания как по элементам и оксидам железа, так и по шлакообразующим небольшие: по железу общему – от 58,7 до 62,6%; по FeO – 38,4–41,8%; по Al₂O₃ – от 2,01 до 2,74%; по SiO₂ – от 3,44 до 5,28% [3].

Химический состав пробы действующей карты намыва резко отличается от предыдущих. Содержание железа общего в этой пробе низкое – 47,4%, а шлакообразующих оксидов, наоборот, высокое. Например, содержание CaO и MgO, соответственно, составляет 5,88% и 1,69%. Также проба имеет повышенное содержание примесей, например, серы – 0,42%.

Одним из эффективных современных методов интенсификации химико-технологических процессов в жидкостях и пульпах является кавитационное воздействие на обрабатываемую среду [4–7]. Кавитация легла в основу изучения возможности использования ее для отмывки шламов донных отложений от масел и нефтепродуктов.



Рис. 1. Высокоградиентный мокрый магнитный сепаратор – ВИ МБС 600x1000/Т 4794, Н = 8000 Э, компания «ЭРГА»

Кавитация – это процесс образования в жидкости или пульпе полостей (кавитационных пузырьков или каверн), заполненных газом, паром или их смесью. Кавитация возникает в результате местного понижения давления в жидкости. При резком повышении скорости потока давление в потоке понижается до давления насыщенных паров, практически вакуума. При этом жидкость или пульпа как бы «вскипают» за счет образования парогазовых пузырьков микроскопических размеров. Перемещаясь вместе с потоком в область с более высоким давлением или во время полупериода сжатия, кавитационный пузырек схлопывается, излучая при этом ударную волну. Из-за значительного количества кавитационных пузырьков схлопывание происходит несколько тысяч раз в секунду. Резкое схлопывание пузырьков приводит к образованию гидравлического удара в жидкости. В пульпе этот процесс сопровождается очисткой или разрушением частиц.

Основу замасленных шламов донных отложений ММК составляет мелкодисперсная замасленная окалина. Мелкодисперсная замасленная окалина – это чешуйчатые частицы различной толщины, представляющие собой тройную систему «твердые частицы оксидов железа – вода – технологические смазки». Эта система обладает как гидрофильными (окалина – вода), так и гидрофобными (масло – вода) свойствами, что затрудняет очистку масла. В условиях гидродинамической кавитации работает следующая модель очистки частиц окалины от масла (нефтепродуктов) (рис. 2, 3).

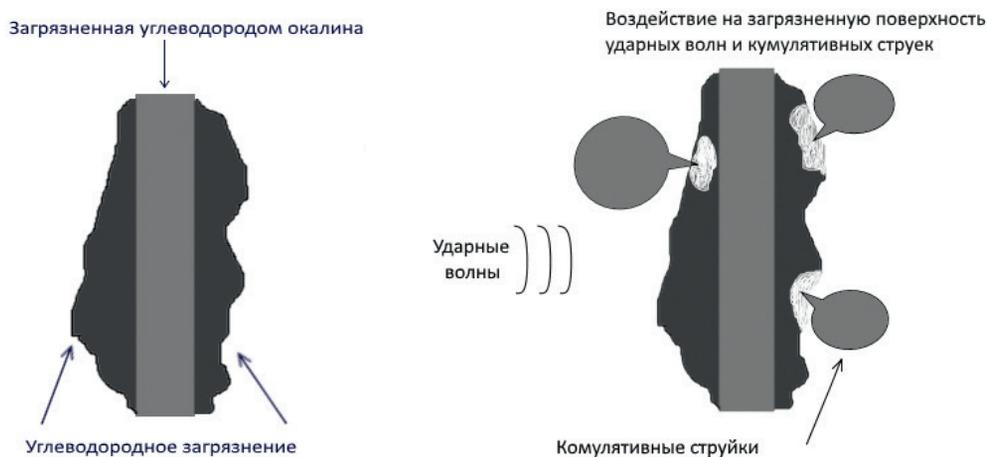


Рис. 2. Первичная загрязненная частица окалины и начало процесса очистки

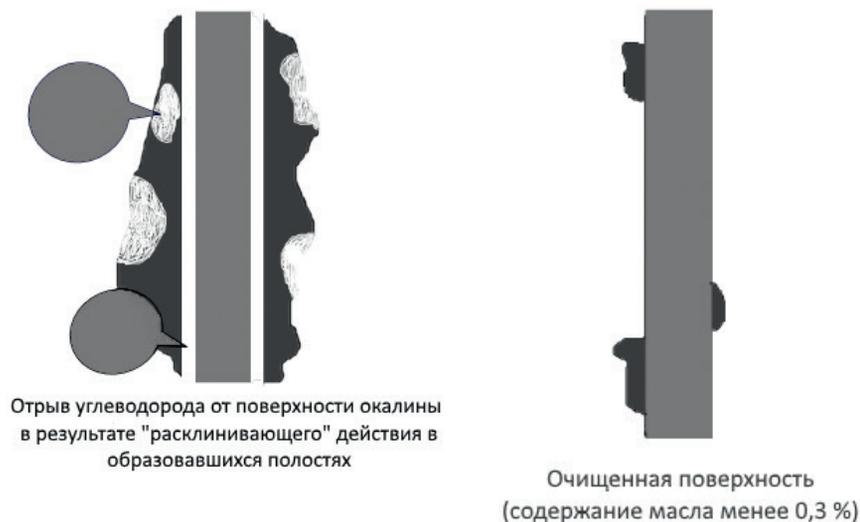


Рис. 3. Процесс отрыва пленки и очищенная частица

Замасленные частицы окалины, попадая в кавитационный кластер, образованный в канале статора роторно-пульсационного аппарата (РПА), оказываются под воздействием схлопывающихся кавитационных пузырьков. Масляные пленки, загрязняющие поверхность окалины, разрушаются. В зависимости от соотношения сил адгезии и когезии возможно либо постепенное разрушение загрязняющей пленки и ее постепенный отрыв от поверхности частицы, либо мгновенный отрыв пленки.

В роторно-пульсационных аппаратах (РПА) наиболее полно реализуются нестационарные гидромеханические процессы, включая кавитацию. Принцип работы роторно-пульсационного аппарата РПА заключается в следующем [8–10]: в момент перекрытия отверстий ротора и статора при прямом гидравлическом ударе резко повышается давление в среде, и частицы измельчаемого материала деформируются под действием сил сжатия. При этом возникают ударные волны, поглощающиеся и отражающиеся межзерновыми поверхностями, являющимися границами срастания минералов.

Были проведены исследования по изучению возможности обезмасливания железосодержащих замасленных шламов Левобережного отстойника ММК с использованием гидродинамической кавитации в РПА. Содержание железа общего в них в среднем составляет 29–31%. Отрицательным моментом является наличие в шламах масел с массовой долей 4–6%. Предложенная ранее технология выжигания масла оказалась нерентабельной и экологически вредной. Исследовалось влияние объемной производительности, частоты вращения ротора РПА, количества аппаратов, рН составляло 8,9, Т:Ж – 1:3. Изучались три схемы с использованием 1, 2 и 3 РПА. Температура среды изменялась в диапазоне 20–40 °С. Кроме того, исследовался вариант с подачей воздуха в рабочую зону РПА.

На рисунке 4 представлена технологическая схема переработки замасленных шламов.

Результаты проведенных экспериментов показали, что гидродинамическая кавитация может быть эффективной альтернативой термическим способам очистки донных железосодержащих шламов. Оптимальные параметры установки: частота вращения ротора РПА – 3000–3500 об/мин, объемная производительность – 0,0046–0,0051 м³/с, количество дополнительного воздуха – 0,05–0,07 м³/м³ пульпы.

Испытания по обезмасливаю шлам донных отложений металлургического производства в опытно-промышленных условиях ММК позволили получать дополнительный железный концентрат с содержанием 62,47% Fe_{общ} при содержании масел в нем не более 0,3%.

Шлаки металлургических производств черной металлургии – это продукты разделения, получаемые в результате плавки железорудной шихты на штейн и шлак. Наиболее крупнотоннажными являются доменные и сталеплавильные шлаки. Также большую долю составляют мартеновские шлаки. Доменные шлаки предприятий, выплавляющих чугун на различном сырье и топливе, различаются по химическому составу и физическим свойствам. Они могут быть использованы как заполнители при строительстве дорог, производстве бетона, закладке подземных выработок. Сталеплавильные шлаки в связи с большим содержанием металла [11, 12] не могут быть использованы в строительной промышленности и перерабатываются в основном с целью извлечения из них металла, содержащегося в виде скрапа, корольков и оксидов.

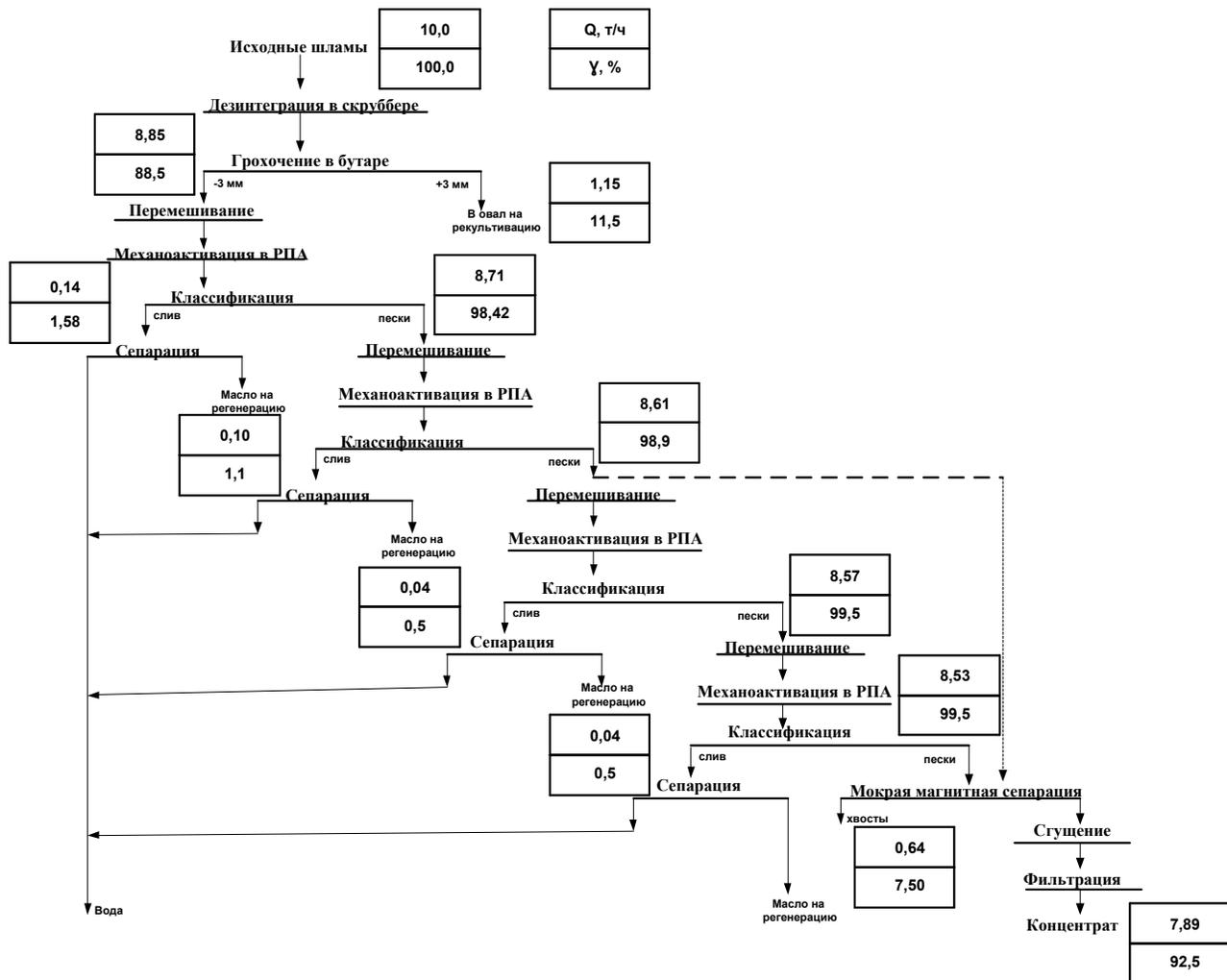


Рис. 4. Технологическая схема обогащения замасленных железосодержащих шламов ММК

Мартеновские шлаки, в сравнении с доменными шлаками, менее однородны по химическому составу и физическим свойствам. В мартеновских шлаках содержится 8–20% свободного металла, например, в мартеновских шлаках ММК – 15% (7% скрапа, 8% корольков), НТМК и ЧМЗ – 15–20%. Шлаки электросталеплавильных печей также заметно разнятся по содержанию металла (7,6–17,4%) [13]. Ввиду неравновесных условий образования шлаки обладают специфическими свойствами (высокая абразивность, наличие корольков металла, специфические морфометрические параметры зерен и т. д.), определяющими особенности их переработки.

Повторное вовлечение металлургических шлаков в производственный цикл как в качестве сырья для металлургической промышленности, так и при производстве строительных материалов невозможно без их предварительного обогащения. Исследования в направлении создания технологий переработки металлургических шлаков на крупнейших металлургических комбинатах страны начались в 70–90-х годах прошлого века. В ММК проведены многочисленные исследования, результаты которых позволили эффективно использовать шлаки металлургического производства [13, 14]. С 1994 г. эксплуатируется установка фирмы ОАО «Хеккет Мультисерв» (мощностью до 2,2 млн т в год) по переработке конвертерных шлаков текущего производства и частично отвальных мартеновских шлаков, с 1995 г. работает установка компании SKI (Финляндия) по переработке отвальных мартеновских шлаков. Переработка шлака на стационарной установке ОАО «Хеккет Мультисерв» включает пять стадий грохочения, три стадии магнитной сепарации (СМС) и одну – самоизмельчения. В результате переработки шлака на установке получают следующие продукты: магнитные и немагнитные фракции крупностью –350+50, – 50+10 и –10+0 мм, скрап фракции –350 мм и бойный скрап. Передвижные установки фирмы SKI состоят из двух агрегатов: один (SKI-1) предназначен для классификации шлака по фракциям и выделения из него магнитного продукта, другой (SKI-2) – только для отделения магнитного продукта. Магнитный продукт фракций –15+10, – 15+0 и –10+0 мм используется в агломерационном и доменном

производства в качестве металлсодержащего компонента в количестве 35,6 кг/т агломерата и 2–12 кг/т чугуна. Скрап фракции –350+50 мм применяют в металлошихте конвертерной плавки (10–15% массы металлолома). Фракционированный щебень из шлаков поступает на склад готовой продукции, откуда отгружается потребителям. В настоящее время на участке переработки металлургических шлаков (УПМШ) перерабатываются отвалы мартеновские и конвертерные шлаки ККЦ из «твердой» ямы в количестве 2,4 млн т в год. Схема предусматривает последовательную цепь операций грохочения и магнитной сепарации. Схема переработки сталеплавильных шлаков на УПМШ ММК представлена на рисунке 5.

В результате переработки шлаков получают магнитный продукт крупностью –90+10 мм с массовой долей железа 63,1%, поступающий в доменное производство, и магнитный продукт крупностью –10+0 мм с массовой долей железа 35%, поступающий в агломерационное производство.

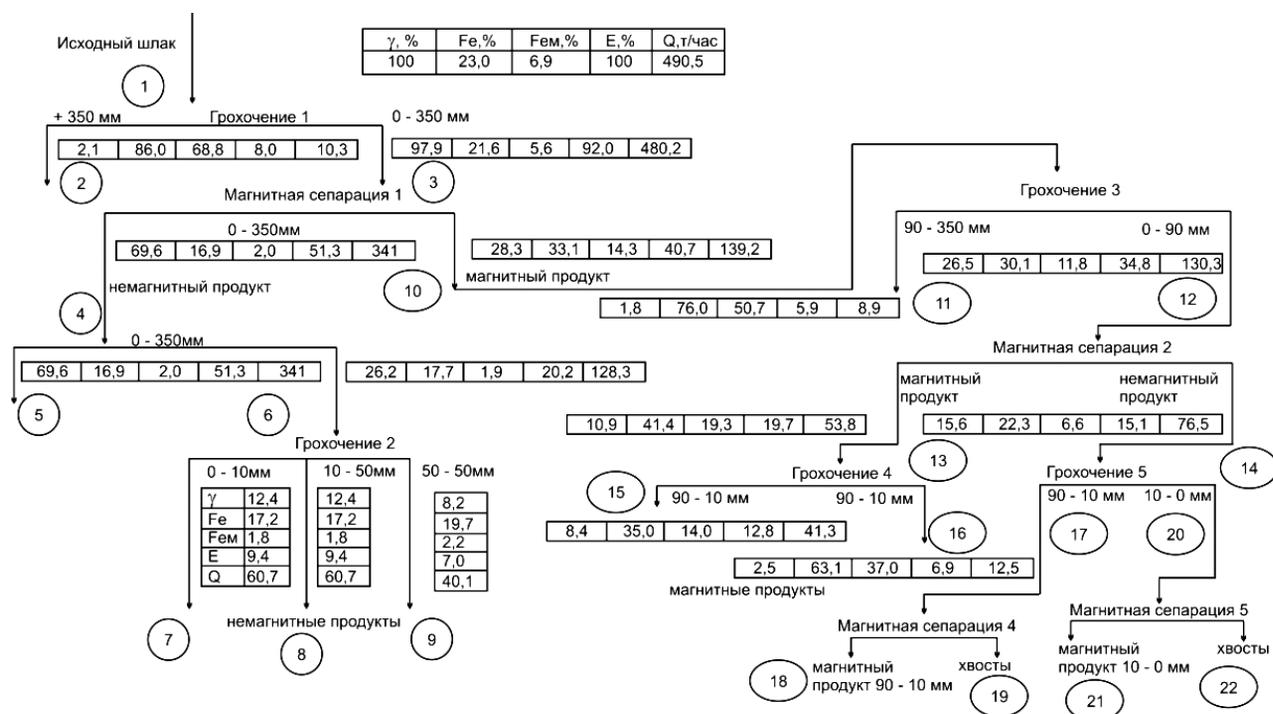


Рис. 5. Технологическая схема переработки отвалных мартеновских и конвертерных шлаков ММК

Сравнительный анализ технологий переработки металлургических шлаков показал, что используемое в операциях дробления и измельчения стандартное горнорудное оборудование имеет низкую селективность дезинтеграции при высоких энергетических затратах. Это снижает технико-экономические показатели переработки шлаков и привлекательность этого вида техногенного сырья. При этом большое количество металла как в виде мелких корольков, так и в виде соединений не извлекается, что приводит к безвозвратным потерям металла со шлаком.

При извлечении металла из шлаков они проходят два этапа дезинтеграции: при первичной переработке их в шлаковых отделениях и при вторичной – на дробильно-сортировочных установках и обогащательных фабриках. Под первичной переработкой подразумевается уборка шлаков от плавильных агрегатов и все последующие операции термического и механического воздействия на расплав шлака при его охлаждении и затвердевании.

Наиболее широкое распространение при переработке твердых шлаков получили щековые дробилки со сложным качанием щеки типа ШДС 6×9 в первой стадии дробления и ШДС 4×9 – во второй. Дробилки отличаются простотой эксплуатации и невысокой стоимостью [15, 16]. Опыт эксплуатации роторных [17, 18] дробилок при переработке металлургических шлаков показал, что они менее чувствительны к попаданию недробимых кусков, однако требуют больших затрат на восстановление бил ротора и не приспособлены к дроблению абразивных материалов, а металлургические шлаки в 4–5 раз абразивнее гранита.

В последнее время разрабатываются конструкции дробилок, приспособленных к безаварийной работе при попадании в них недробимых тел [19, 20]. Такие агрегаты можно применять для дробления

шлаков. Заслуживают внимания конусная дробилка «Калибратор» фирмы «Гумбольдт» (Германия) и дробилка «Жирадиск» фирмы «Нордберг и Крупп» (Германия). Крупность загружаемого материала составляет $-300+25$ мм, получаемого продукта – от $-8+0$ до $-110+0$ мм [20].

Конструкция вибрационной щековой дробилки была разработана для дробления металлургических шлаков, содержащих включения металла. Экспериментальный образец дробилки ДО-68 испытывали на конвертерных шлаках НЛМЗ. На сегодняшний день эта дробилка получила широкое распространение в Китае. Можно считать эту дробилку перспективной для дробления сталеплавильных шлаков. Процесс переработки шлака в виброударной дробилке, колебания подвижных щек которой генерируются вибраторами, заключается в периодических ударах щек по кускам шлака (рис. 6).

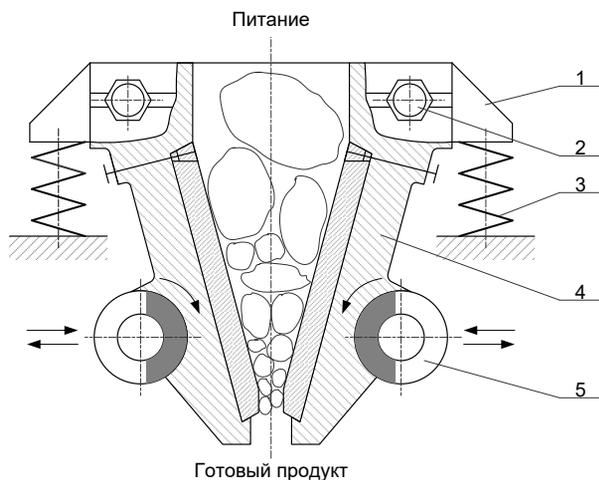


Рис. 6. Принцип работы виброщековой дробилки:

1 – корпус, 2 – торсион, 3 – амортизатор, 4 – подвижная щека, 5 – приводной дебалансный вибратор (стрелками показаны направления вращения вибровозбудителей и качаний щек)

При попадании недробимого тела выходная щель камеры увеличивается в результате сжатия пружин, установленных в корпусах щек, и недробимый кусок постепенно выходит из камеры.

На участке переработки металлургических шлаков ММК (УПМШ) перерабатываются отвалы мартеновские шлаки и конвертерные шлаки из «твердой» ямы. Плотности металла и шлаковой составляющей кусков шлака значительно отличаются: для металла $\rho = 7,7-7,9$ кг/м³, для шлаковой составляющей в среднем 3,3 кг/м³. Массовая доля железа в виде королек металла в шлаке находится в пределах 7,67–12,42%. В перерабатываемых шлаках присутствует различное соотношение основных и кислых оксидов. Конвертерные шлаки имеют повышенное содержание основных оксидов и их можно отнести к группе ультраосновных шлаков ($O = 3,3$), мартеновские шлаки верхнего горизонта – к основным ($O = 1,8$), мартеновские шлаки нижнего горизонта – к средним ($O = 0,9$). Состав металлургических шлаков ММК приведен в таблице 3.

Таблица 3

Химический состав шлаков УПМШ ММК

Вид шлака	Массовая доля, %								
	Fe	FeM	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	P	S	Cr
Конвертерный	22,72	9,46	12,8	42,3	12,2	0,63	0,226	0,128	0,14
Мартеновский (верхний горизонт)	20,64	7,67	18,0	33,6	13,7	0,65	0,270	0,226	0,46
Мартеновский (нижний горизонт)	23,35	12,42	24,0	24,3	9,6	0,8	0,274	0,092	0,47

Приведенные данные показывают, что шлаки различных металлургических процессов, перерабатываемые на УПМШ, неодинаковы по химическому составу. Наиболее богатыми являются мартеновские шлаки нижнего горизонта. Массовая доля железа в этих шлаках составляет 22,35%, причем 12,42% в виде королек. Также мартеновские шлаки нижнего горизонта имеют пониженное содержание серы. Конвертерные шлаки имеют пониженное содержание хрома (0,14%) и повышенное CaO (42,3%) по сравнению с остальными перерабатываемыми шлаками. Детальное изучение фазового состава аншлифов, изготовленных из образцов сталеплавильных шлаков ММК, показало, что основная

масса шлака представлена силикатной матрицей с вкрапленной в нее фазой мелилита (рис. 7). Зерна неправильной формы фазы мелилита соединяются друг с другом перешейками более темного цвета, представляющими собой силикатную матрицу с частичным замещением кремния на алюминий. Таким образом, наиболее распространенными фазами в исследуемых образцах являются: корольки металла и железа в оксидной форме; силикатная матрица – алит: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; перешейки замещения – кордиерит $(\text{Mg, Fe})_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$; шлаковые включения более темного цвета по сравнению с остальными фазами – мелилит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$. При изучении шлаков ОАО «ММК» под бинокулярной лупой наблюдались легко различимые корольки металла крупностью до 3 мм. При более детальном изучении шлака с помощью системы анализа изображений установлено, что корольки металла имеют широкий диапазон крупности. Размеры металлических включений находятся в пределах от 52 до 97 мкм, а неметаллических – от 213 до 501 мкм.

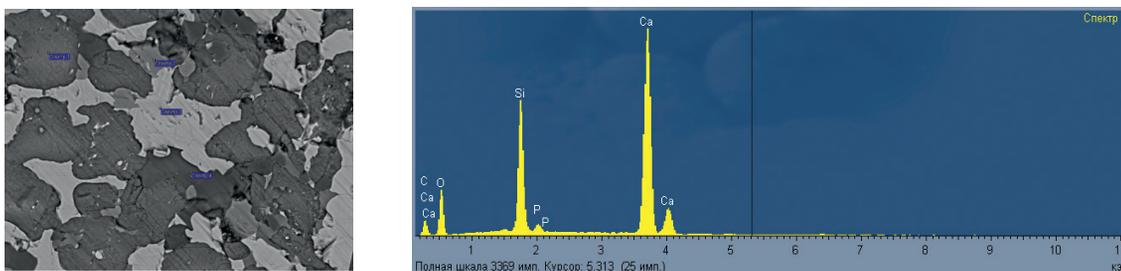


Рис. 7. Микрофотография и спектрограмма шлаков ОАО «ММК»

На рисунке 8 приведена гистограмма распределения размеров металлических включений по вероятности обнаружения. Преимущественный размер металлических включений составляет 80...90 мкм, неметаллических – 300...350 мкм. Средний размер металлических включений 84 мкм, шлаковых – 329 мкм. Металлические включения в большинстве случаев имели практически круглую форму и наблюдались в виде отдельных зерен в основной матрице шлака. Круглый фактор формы металлических включений в шлаках ОАО «ММК» составил 0,7–0,8.

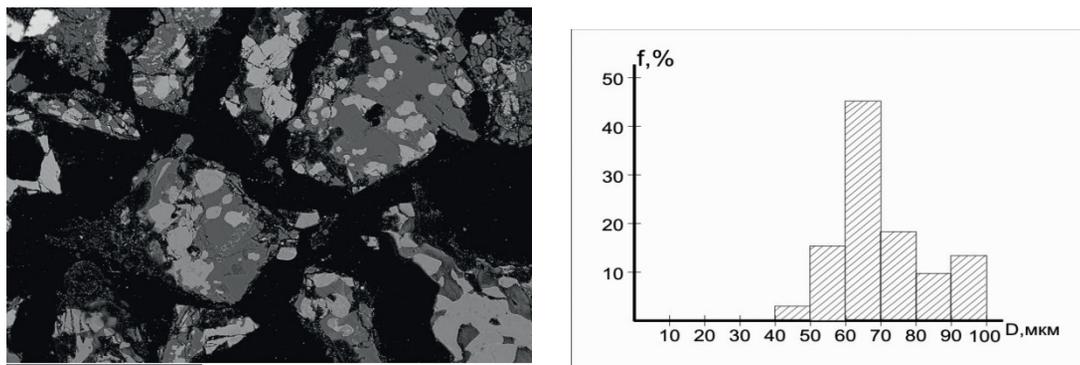


Рис. 8. Микрофотография и распределение размеров металлических включений в сталеплавильных шлаках ОАО «ММК»: светлые металлические вкрапления

Структура замещения в виде перешейков кордиеритовой фазы $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ имеет неправильную форму, с изрезанными границами перехода от одной фазы к другой, и ее размеры в самом протяженном направлении не превышают 15 мкм.

Микротвердость основных компонентов шлака определялась по методу вдавливания индентора – метод Виккерса. Ниже приведены результаты измерений микротвердости компонентов исследуемых металлургических шлаков (табл. 4).

Большей микротвердостью, рассчитанной как среднее значение микротвердостей основных фаз, обладают сталеплавильные шлаки. Наибольшее значение микротвердости имеет фаза алита в сталеплавильных шлаках ОАО «ММК» (5123 МПа).

Для сравнения микрохрупкости компонентов шлака были построены кривые хрупкости и помещены на одну диаграмму. На рисунке 9 представлены кривые хрупкости металлургических шлаков различного генезиса.

Результаты измерения микротвердости фаз исследуемых металлургических шлаков

Вид шлака	Фазы	Значение микротвердости, МПа	Среднее значение, МПа
Сталеплавильный шлак ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат»	корольки металла и оксида железа	1274	1282
		1286	
		1295	
		1285	
		1270	
	матрица – алит $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	4732	5123
		4744	
		4741	
		4755	
		4743	
	перешейки замещения – кордиерит $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$	812	805
		805	
		802	
		797	
		808	
	включения – мелилит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$	5113	4743
		5117	
		5134	
		5121	
		5130	

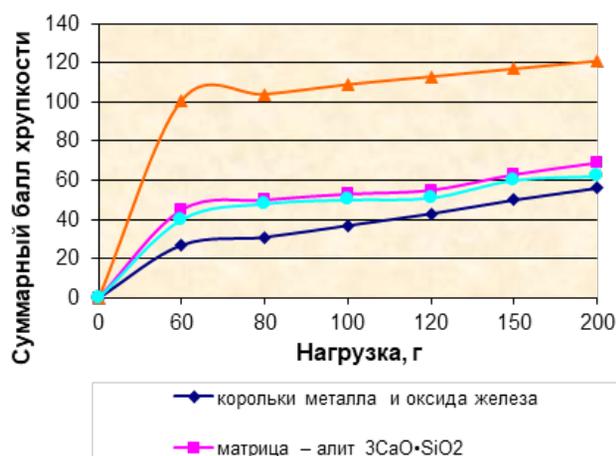


Рис. 9. Кривая хрупкости компонентов металлургических шлаков ООО «ММК»

Приведенные зависимости суммарного балла хрупкости от величины прилагаемой нагрузки количественно характеризуют хрупкость компонентов шлака, а также темп нарастания хрупкого разрушения компонентов шлака при увеличении нагрузки. Из рисунка 9 видно, что наиболее хрупкой фазой сталеплавильных шлаков ОАО «ММК» является фаза кордиерита, суммарный балл хрупкости (определенный при минимальной нагрузке) которой в 2,24 раза больше, чем суммарный балл хрупкости матрицы шлака.

Тонкие шламы получают как при обогащении железных руд, так и при агломерации, обжиге и металлургических процессах на предприятиях черной металлургии. Методы обогащения тонких шламов практически совпадают с традиционными методами: классификацией, гравитацией, флотацией, высокоградиентной мокрой магнитной сепарацией и др. Однако применению традиционных методов обогащения в данном случае предшествуют операции специальной подготовки шламовых продуктов. Кроме того, для переработки тонких шламов необходимо подбирать режимы работы обогатительного оборудования. Специальная подготовка тонких шламов подразделяется на селективную флокуляцию; энергетические воздействия; сочетание энергетического воздействия с диспергацией; сочетание энергетического воздействия с классификацией.

Селективная флокуляция тонких шламов. Селективная флокуляция – это процесс агрегирования одноименных минералов с последующим их осаждением или разделением. Обычно селективная флокуляция происходит по принципу, представленному на рисунке 10.

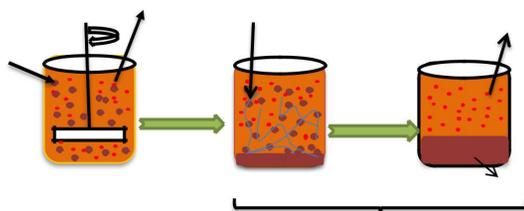


Рис. 10. Принцип селективной флокуляции

В идеальном случае в тонком продукте присутствует два вида минералов. К смеси добавляется селективный флокулянт, который в процессе перемешивания контактирует с поверхностью одного из минералов. Механизм взаимодействия поверхности минерала с флокулянтom – адгезия или адсорбция в зависимости от типа реагента. Частицы этого минерала агрегируют между собой, образуя флоккулы, которые вследствие увеличения массы и размера оседают на дне емкости.

В качестве примера селективной флокуляции взяты необогатимые шламы переработки окисленной гематит-гидрогетитовой руды с повышенным содержанием каолина и гиббсита (Индия) [21]. Крупность шламов, замеренная с помощью лазерного гранулометра Horiba (Япония), составила 90% класса менее 25 мкм. В качестве селективного флокулянта использовался хитозан – сложный линейный полисахарид (2-amino-2-deoxy-β-D-glucopyranose). В США для этих целей активно используются селективные флокулянты типа карбоксиметилцеллюлозы и др. [22], однако они не взаимодействуют с гетитом, содержание которого в данной пробе велико.

Для оценки эффективности процесса взаимодействия флокулянта с поверхностью был использован метод вычисления интерактивной энергии поверхности. Для ее вычисления замерялся аппроксимированный градиент Perdew – Burke – Ernzerhoff и пьезопотенциал. Интерактивная энергия E_{int} поверхности вычислялась по формуле:

$$E_{int} = E_{complex} - (E_{slab} - E_{molecule}), \quad (1)$$

где $E_{complex}$ – общая энергия адсорбции минеральной поверхности частицы; E_{slab} – общая энергия адсорбции минеральной поверхности данного минерала; $E_{molecule}$ – общая энергия адсорбции минеральной поверхности данного минерала, занятого хитозаном.

По данным определения E_{int} для основных минералов пробы стало возможным ранжировать основные минералы пробы по этому показателю, а значит, по силе взаимодействия с хитозаном (табл. 5).

Таблица 5

Результаты расчета интерактивной энергии поверхности минералов пробы при использовании хитозана

№ п/п	Минерал	Интерактивная энергия поверхности, Ккал/моль
1	Гематит	-70,5
2	Гидрогетит	-34,57
3	Гиббсит	-18,34
4	Каолинит	-6,85

На рисунке 11 приведен ориентировочный механизм взаимодействия хитозана с различными минералами. В случае гематита это взаимосвязи Fe – O и Fe – N. У гидрогетита и каолинита, скорее всего, наиболее активной является гидроксильная группа, для гиббсита – Si – O.

Были проведены эксперименты по селективной флокуляции гематит-гидрогетитовой руды при следующих режимах: pH – 10,5; плотность пульпы 20%, время флокуляции 15 мин., расход хитозана – 300 г/т. Результаты экспериментов приведены в таблицах 6, 7.

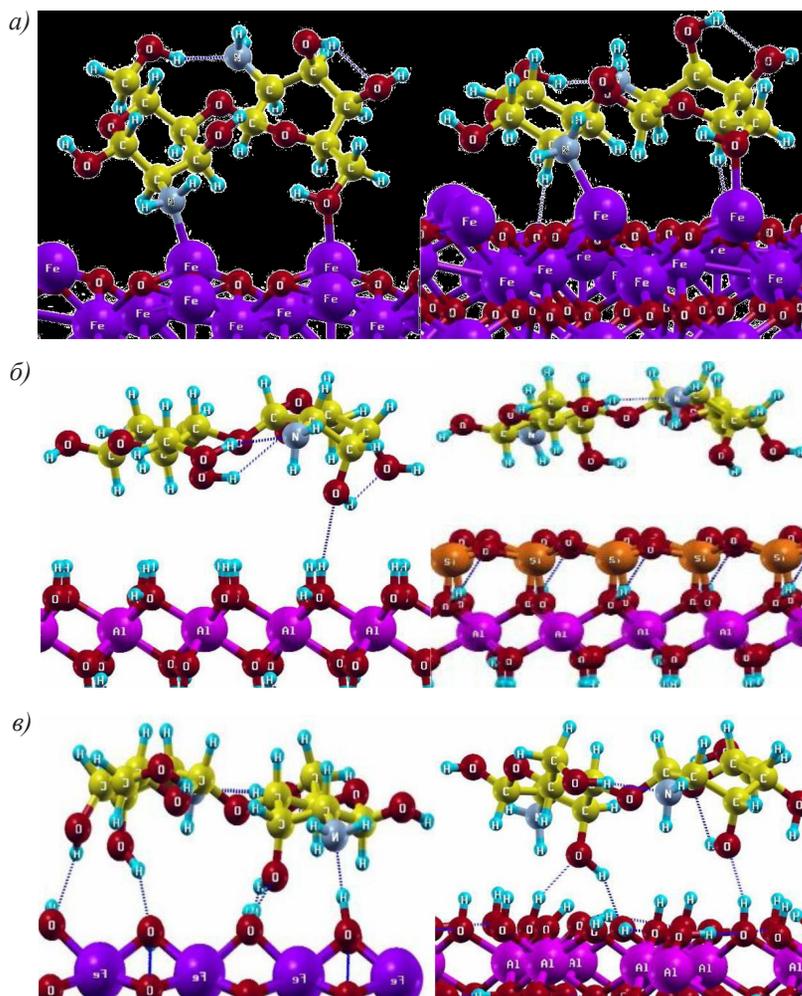


Рис. 11. Механизм взаимодействия хитозана:
а – с гематитом; *б* – с гидрогематитом; *в* – с каолинитом

Таблица 6

Результаты селективной флокуляции тонких шламов гематит-гидрогематитового состава

Продукты	Выход, %	Содержание Fe, %	Содержание Al ₂ O ₃ , %
Концентрат	66,07	59,76	4,57
Хвосты	33,93	44,82	11,35
Исходный	100,00	53,13	8,89

Таблица 7

Извлечение минералов в продукты обогащения

Продукты/минералы	Выход %	Гематит	Гетит	Гиббсит	Каолинит
Концентрат	64,76	54,89	39,40	3,00	0,79
Хвосты	35,24	16,04	62,68	10,89	2,84
Исходный	100,00	41,21	47,37	5,78	1,51
Извлечение, %	100,00	86,28	53,38	33,58	34,04

Таким образом, селективная флокуляция гематит-гидрогематитовых шламов крупностью менее 25 мкм с применением реагента хитозан позволила получить железный концентрат с содержанием около 60% железа общего и извлечением 74%.

Выводы

1. К техногенным отходам черной металлургии относятся хвосты железорудных обогатительных фабрик, металлургические шлаки и различные виды шламов.

2. Разработана и внедрена технология обогащения хвостов обогащения ММК с получением дополнительного железного концентрата с содержанием железа общего 59% и выходом от исходного – 25,0%.
3. Разработана и внедрена в опытно-промышленную эксплуатацию технология переработки замасленных шламов ММК со снижением в концентрате нефтепродуктов с 6–4% до 0,3%. Технология основана на использовании трехступенчатого процесса кавитации в РПА для очистки поверхности частиц шламов.
4. Описаны существующие технологии переработки доменных, мартеновских и конвертерных шлаков металлургических комбинатов. Изучен фазовый состав конвертерных и отвальных мартеновских шлаков ММК и их микротвердость с рекомендацией использования для дробления виброщечковой дробилки.
5. Исследована селективная флокуляция гематит-гидрогетитовых шламов крупностью менее 25 мкм с применением реагента хитозан, которая позволила получить железный концентрат с содержанием около 60% железа общего и извлечением 74%.

Список литературы

1. Довгополов В. И. Использование шлаков черной металлургии. М.: Металлургия, 1978. 234 с.
2. Ларионов В. С., Еланский Г. Н., Галкин М. П. Переработка шлакового отвала завода «Электросталь» // Сталь. 2001. № 11. С. 88–91.
3. Буланов В. Я., Ваулин Л. В. Использование замасленной окалины // Металлург. 2002. № 1. С. 34–36.
4. Рашинов В. Ф., Тахавудинов Р. С., Бодяев Ю. А. Утилизация железосодержащих отходов в ОАО «ММК» // Металлург. 2004. № 7. С. 19–21.
5. Сомова Ю. В. Улучшение экологической обстановки за счет утилизации замасленной окалины // Экологическая политика в обеспечении устойчивого развития Челябинской области: Материалы межрегиональной научно-практической конференции / под ред. Плохих Н. А. Челябинск, 2005. С. 266–268.
6. Борисов В. М., Яценко-Жук А. Д., Матюх И. Я. Перспективы использования дисперсных отходов прокатного производства черной металлургии // Черная металлургия. Бюллетень института «Черметинформация». 1981. Вып. 21. С. 45–49.
7. Промтов М. А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов // Вестник ТГТУ. 2008. Т. 14, № 4. С. 861–869.
8. Промтов М. А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. М.: Машиностроение, 2001. 260 с.
9. Кардышев В. А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. М.: Химия, 1990. 208 с.
10. Федоткин И. М., Немчин А. Ф. Использование кавитации в технологических процессах. Киев: Вища школа, 1984. 68 с.
11. Клыков Ю. Г. К вопросу о раскрытии минералов при мелком измельчении // Цветная металлургия. 1995. № 1. С. 13–16.
12. Бочаров В. А., Манцевич М. И., Седельникова Г. В. Комбинированные технологии комплексной переработки минерального сырья // Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного сырья. Материалы международного совещания «Плаксинские чтения». 2005. С. 30–34.
13. Курбацкий М. Н., Гибадуллин М. Ф. Переработка и использование металлургических шлаков ОАО «ММК» // Металлург. 2002. № 1. С. 47–48.
14. Вайсберг Л. А. Вибрационные дробилки. СПб.: ВСЕГЕИ, 2004. 384 с.
15. Круппа П. И., Груздев А. В., Осадчий А. М. Новые конструкции дробилок для модернизации процесса дробления на предприятиях металлургии, горнохимической промышленности и стройиндустрии // Обогащение руд. 2000. № 2. С. 23–31.
16. Барабашкин В. П. Молотковые и роторные дробилки. М.: Недра, 1973. 114 с.
17. Вайсберг Л. А., Круппа П. И., Баранов В. Ф. Развитие техники и технологии подготовки руд к обогащению // Цветные металлы. 2002. № 2. С. 38–45.
18. Трубецкой К. Н. Современное состояние минерально-сырьевой базы и горнодобывающей промышленности России // Горный журнал. 1995. № 1. С. 3–7.
19. Финкельштейн Г. А., Иванов Н. А., Зарогатский Л. П. Технологические и эксплуатационные особенности конусных инерционных дробилок // Горный журнал. 1981. № 3. С. 52–55.
20. Вайсберг Л. А., Биленко Л. Ф., Баранов В. Ф. Современное состояние и основные направления развития процессов рудоподготовки // Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного сырья. Материалы международного совещания «Плаксинские чтения – 2007». Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2007. С. 30–34.
21. Jeldres M., Jeldres R. J., Gutierrez L. Use of guar gum as a clay-flocculating agent for chalcopyrite flotation // IMPC 2018 – 29th International Mineral Processing Congress. Moscow, 2018. P. 2262–2268.
22. Jain V., Tammishetti V., Joshi K., Kumar D., Pradip Rai B. Guar gum as a selective flocculant for the beneficiation of alumina rich iron ore slimes: density functional theory and experimental studies // Minerals Engineering. 2017. V. 109. P. 144–152.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТА СГУЩЕНИЯ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ В КАЧЕСТВЕ ИНЕРТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТВЕРДЕЮЩЕЙ ЗАКЛАДКИ И РЕКУЛЬТИВАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ КАРЬЕРОВ

К. В. Булатов, А. А. Метелев, О. В. Зотеев, П. С. Пранис, А. Н. Проданов
(АО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, bulatov_kv@umbr.ru)

Использование хвостов обогащения в качестве инертного материала для твердеющих смесей или для рекультивации отработанных карьеров позволяет одновременно решить несколько крупных задач [1]:

1. Уменьшить количество изымаемых из хозяйственного оборота новых земельных участков под строительство хвостохранилищ.

2. Поскольку отходы будут располагаться ниже земной поверхности, пылеобразование при их складировании существенно снижается или исключается полностью, т. е. не происходит дополнительного загрязнения селитебных территорий.

3. Заполнение карьерных выемок отходами не только ликвидирует угрозу развития деформационных процессов в виде оползней, опускания и заболачивания территорий, но и обеспечивает технический этап рекультивации нарушенных земель, что снижает до минимума затраты на их возвращение в хозяйственный оборот.

4. При складировании отходов в карьерные выемки организация замкнутого цикла водооборота, как правило, обеспечивается без существенных затрат.

5. Обогащительные фабрики, как правило, располагаются вблизи действующих предприятий, что обеспечивает практически идеальные условия для использования текущих хвостов в качестве инертного материала или для рекультивации отработанных карьеров с учетом фактора дальности транспортировки отходов.

В последние годы все шире распространяется идея о сгущении хвостов обогащения [2–13]. Выгода этой идеи заключается в экономии воды (для засушливых областей), а также это один из путей ликвидации гидротехнических сооружений (ГТС), поскольку склад продукта сгущения при условии удаления атмосферных осадков и воды, отделяющейся от пасты, не является ГТС.

Обезвоживание хвостов с помощью сгустителей и доведение их до консистенции пасты (пастовое сгущение) имеет относительно низкую себестоимость и применимо с экономической точки зрения даже при переработке руд низкой ценности, хотя и требует больших капитальных вложений.

При всем разнообразии гранулометрического состава хвостов различных обогащительных фабрик пульпа, получаемая с помощью сгустителей, с точки зрения ее размещения на поверхности или в отработанных карьерных выемках обладает рядом общих свойств, определяемых, по-видимому, тем, что при образовании флоккул происходит захват молекул воды:

- это практически нефилтрующий и плохо размываемый материал;
- пульпа плохо отдает воду, свободная водоотдача составляет порядка 10–15% воды от своего объема;
- угол растекания пульпы составляет 2–8° в зависимости от плотности смеси (2,3–2,7 т/м³), при складировании пульпы под воду угол растекания падает до 1–3°;
- пульпа обладает высокой подвижностью: при проведении опытов поддерживаемый постоянным вертикальный напор 20 см обеспечил распространение пульпы по горизонтальному ставу трубы на 210 см (на этом опыт был прекращен из-за ограниченной длины горизонтального става);
- большая, по сравнению с водой, кинематическая вязкость пульпы (900–4500 мм²/с против 15 мм²/с для воды) определяет низкую скорость распространения пульпы по выработкам.

Кроме того, пастообразная пульпа обладает способностью к коагуляции насыпного грунта практически любой крупности, причем со снижением плотности пульпы и увеличением крупности насыпного материала ее проникающая способность растет. Именно высокие значения вязкости пульпы и начального градиента и определяют коагулирующую способность продукта пастового сгущения.

Однако при производстве твердеющих смесей с применением в качестве инертного материала продукта сгущения хвостов повышается расход вяжущих компонентов [5, 6]. Причина заключается в наличии в продукте сгущения флоккул воды, которые собирают на себя частицы цемента.

Так, в лаборатории закладочного комплекса подземного рудника Гайского ГОКа был проведен ряд опытов по изготовлению твердеющей смеси из продукта сгущения хвостов. Для этого были приготовлены три партии сгущенных хвостов: с весовым содержанием твердого 70,6%, 72,5% и 75,6%. Изготовленные составы и достигнутая прочность приведены в таблице 1. Стандартная рецептура закладочных смесей, изготавливаемых с использованием текущих хвостов обогащения, приведена в таблице 2.

Сравнение составов смесей показывает, что количество цемента в комбинированном вяжущем должно составлять порядка 11%, т. е. цемент является активатором шлака.

Альтернативой продукта сгущения является отбор песковой части хвостов на гидроциклонах с последующим сгущением их верхнего слива. При этом сгущение верхнего слива становится очень проблематичным, как свидетельствует опыт двух ГОКов АК «АЛРОСА», поскольку закладочные комплексы работают в переменном режиме с точки зрения приема инертного материала. При таком режиме отбора песковой части хвостов невозможно организовать работу сгустителей с временным шагом 8–2–8 ч, а тем более с перерывом на выходные (время перехода сгустителя с режима сгущения на близкий режим составляет 6–8 часов). Более того, по мере увеличения измельчения содержание песковой части хвостов снижается, что также приводит к увеличению расхода вяжущих.

Таблица 1

Результаты опытов по изготовлению твердеющей закладки с использованием продукта сгущения хвостов

№	Расход материалов на 1 м ³ , кг				Плотность, смеси, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, суток			Водовязущее отношение	Растекаемость, см
	Цемент	Шлак	Хвосты	Вода		28	90	180		
Содержание твердого 70,6%										
Г1	60	513	701	596	1870	1,5	3,9	4,16	0,96	28
Г2	50	434	757	605	1846	1,2	3,1	3,0	0,8	29
Г3	50	311	892	601	1854	0,84	2,66	3,2	0,6	28
Содержание твердого 72,5%										
Г4	50	436	766	608	1860	1,3	3,3	3,3	0,8	25
Г5	51	314	907	607	1880	0,8	1,2	3,2	0,6	15
Г6	61	522	717	588	1888	1,9	3,57	4,65	0,99	30
Содержание твердого 75,6%										
Г7	51	316	900	612	1880	0,4	1,93	2,55	0,6	29
Г8	51	439	760	613	1864	0,8	2,89	2,95	0,8	33
Г9	64	556	674	600	1890	1,0	3,81	4,0	1,04	33

Таблица 2

Закладочные смеси, изготавливаемые с использованием текущих хвостов обогащения

Требуемая прочность закладочного массива в 180 суток, МПа	Расход компонентов, кг на 1 м ³ закладочной смеси			
	Цемент	Доменный граншлак	Хвосты обогащения	Вода
5,0	40	360	940	460
3,0	30	360	935	465

Таким образом, при принятии решений о предварительном сгущении хвостов (по тем или иным причинам) и при условии перехода на использование отвальных хвостов в качестве инертного материала для твердеющих смесей оптимальным является изготовление твердеющей закладки из продукта сгущения.

Необходимо также отметить, что продукт сгущения хвостов, по сути, является композицией с пониженными фильтрационными свойствами и представляет собой идеальный материал для гидроизоляции лож хвостохранилищ, т. е. переход даже на поверхностное складирование продукта сгущения исключает возможность загрязнения подземных вод, а также существенно снижает пыление пляжей (за счет повышенной влажности материала).

Выводы

1. Складирование отходов обогащения в карьерные выемки, а также их использование в качестве инертного материала для твердеющей закладки безопасно с экологической точки зрения и дает возможность продолжать деятельность горнодобывающего предприятия без ухудшения экологической обстановки.

2. Складирование хвостов в виде исходной пульпы, поступающей с обогатительной фабрики, требует минимального объема капитальных вложений, но наиболее рискованно с точки зрения гидродинамических аварий. Единственным способом снижения этих рисков является строительство бетонных перемычек и сооружение противодиффузионных экранов.

3. Складирование отходов в виде пастообразной пульпы требует значительных капитальных вложений, но практически не несет риска гидродинамической аварии: скорость поступления пульпы по любому незарегистрированному каналу будет очень медленной (в 60–150 раз меньше скорости распространения воды), что позволит своевременно принять меры и построить на пути распространения пульпы глухую перемычку.

Список литературы

1. Зотеев О. В., Калмыков В. Н., Гоготин А. А., Проданов А. Н. Основные положения методики выбора технологии складирования отходов обогащения руд в подработанных подземными рудниками карьерах и зонах обрушения // Горный журнал. 2015. № 11. С. 57–61.
2. Кибирев В. И. Эффективная технология сгущения хвостовой пульпы // Горный журнал. 1997. № 4.
3. Гидротранспорт и сгущение хвостов горно-обогатительного комбината имени 50-летия Октября / С. С. Ложников, К. К. Мангулов, Э. Б. Виногородский, В. И. Кибирев, Т. Л. Смачная, П. С. Чесноков, И. Ферхо, Л. Вуорикари // Обогащение руд. 2007. № 4.
4. Schoenbrunn F. Dewatering to higher densities. An Industry Review / Australian Centre for Geomechanics. Perth, 2011. P. 19–23. doi:10.36487/ACG_rep/1104_02_Schoenbrunn.
5. Hasan A., Suazo G., Fourie A. B. Full scale experiments on the effectiveness of a drainage system for cemented paste backfill / Australian Centre for Geomechanics. Perth, 2011. 379 p.
6. Cavalcante P. R. B., Palkovits F. Paste fill – a safety solution for pillar mining / Australian Centre for Geomechanics. Perth, 2011. 443 p.
7. Gridley N. C., Salcedo L. Cemented paste production provides opportunity for underground ore recovery while solving tailings disposal needs / Australian Centre for Geomechanics. Perth, 2011. 431 p.
8. Развитие техники и технологии складирования хвостов обогащения минерального сырья / В. И. Кибирев, В. Ф. Попович, В. К. Барановский, Ю. В. Куражев // Горный журнал. 2007. № 9.
9. Повышение производительности системы оборотного водоснабжения ОАО «Карельский окатыш» / А. В. Венцель, В. И. Кибирев, А. Ю. Кузнецов, Б. В. Турьянский // Обогащение руд. 2008. № 2.
10. Кибирев В. И., Александров В. И., Чесноков П. С. Компоновка оборудования комплекса сгущения и складирования хвостов в виде пасты // Обогащение руд. 2010. № 2.
11. Кибирев В. И. Сгущение хвостовой пульпы – шаг к «зеленой» технологии складирования хвостов // Обогащение руд. 2010. № 6.
12. Александров В. И., Кибирев В. И. Определение потерь напора при гидротранспорте сгущенных пульп хвостов обогащения руд // Гидротехника. 2011. № 4.
13. Кибирев В. И., Виногородский Э. Б., Ли С. В. Складирование сгущенных хвостов Нурказганской обогатительной фабрики // Обогащение руд. 2012. № 1.

УДК 338.2. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.67.98.005

ТЕХНОГЕННЫЕ РЕСУРСЫ ФЕРРОСПЛАВНОЙ ОТРАСЛИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В. И. Жучков¹, О. А. Романова², О. В. Заякин¹, Д. В. Сиротин²

(1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, zferro@mail.ru; 2 – Институт экономики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, romanova.oa@uiec.ru; sirotin.dv@uiec.ru)

На сегодняшний день в мире не осталось сомнений в необходимости создания «экологического общества», в котором важнейшим критерием развития наравне с ростом благосостояния ставится забота о природе, а в числе важнейших принципов развития – «устойчивое развитие и вторичное использова-

ние ресурсов» [1]. Важным аспектом данной концепции является формирование у общества эколого-управленческого сознания, переосмысливающего ценности, нормы и принципы поведения, подходы, затрагивающие систему отношений человека и природы [2].

Одним из крупнейших источников образования промышленных отходов является горно-металлургический комплекс (ГМК). В совокупности на предприятиях, занятых в добыче сырья, металлургическом производстве и получении готовых металлических изделий, в 2020 году было образовано 2208 млн т отходов производства и потребления, что почти в два раза больше, чем в 2016 году (1152 млн т). При этом утилизировано и обезврежено в 2020 и 2016 годах было 1085 и 579 млн т отходов соответственно. В рамках ГМК основными загрязнителями природной среды являются предприятия черной и цветной металлургии, в том числе ферросплавных производств, отходы деятельности которых отличаются высокой тоннажностью и занимают под отвалами обширные площади. Так, например, при выплавке 1 тонны хромовых сплавов вырабатывается 1 тонна шлака, относящегося к IV классу опасности. Кратность опасного шлака ферромарганца равна 1,2.

Ферросплавная промышленность играет огромную роль в развитии сталеплавильной отрасли. Объемы производства ферросплавов напрямую зависят от объемов выплавляемой стали. На мировом рынке ферросплавов ключевое положение занимает Китай, доля которого составляет более 40%. Страны СНГ в топ-10 данного рынка отсутствуют [3]. Тем не менее общий объем производства ферросплавов в этих странах оценивался в 2018 году в 4,8 млн т, выплавляемых в России, Казахстане, Украине и Грузии (всего 25 заводов) [4]. В России к крупнейшим производителям ферросплавов относится промышленная группа АО «ЧЭМК», а также ПАО «Серовский завод ферросплавов», АО «Кузнецкие ферросплавы», ПАО «Ключевской завод ферросплавов», ООО «Западно-Сибирский электрометаллургический завод» (СГМК), ООО «Металекс», ООО «Тихвинский ферросплавный завод», ООО «Братский завод ферросплавов», АО «Саткинский чугуноплавильный завод», ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ПАО «Косогорский металлургический завод».

Одной из основных территорий размещения ферросплавных производств РФ является Уральский федеральный округ. Здесь, на территории Среднего и Южного Урала, производится более половины общего объема выплавляемых в стране ферросплавов (табл. 1).

Таблица 1

Производство основных видов продукции в натуральном выражении [5], т

Вид продукции	Россия		Уральский федеральный округ (УрФО)		Доля УрФО в РФ, %	
	2019	2020	2019	2020	2019	2020
Ферросплавы	2 134 200	2 075 400	1 153 200	1 116 100	54,0	53,8
в том числе:						
Ферросилиций	845803,5	880401,1	166876,5	187889,5	19,7	21,3
Силикокальций	327	406	327	406	100,0	100,0
Силикомарганец	44374	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
Ферромолибден	4652	3937	н/д	н/д	н/д	н/д
Феррованадий	10930,5	9084,3	219,5	175,3	2,0	1,9
Пентаоксид ванадия	58218	62344	45585	48445	78,3	77,7
Ферротитан	10900	9600	9300	7400	85,3	77,1
Ферробор	8	200	8	200	100,0	100,0
Феррохром	384262,4	342622,4	326932,4	289472,3	85,1	84,5
Ферросиликохром	79101	59663,6	79101	59663,6	100,0	100,0
Ферросиликомарганец	325400	384700	325400	336000	100,0	87,3
Ферромарганец	272800	238400	119700	125100	43,9	52,5
Ферросплавы и лигатуры прочие	87800	68700	77000	59200	87,7	86,2

В Свердловской области в 2020 году производство ферросплавов сократилось на 7,2% к уровню предыдущего года и составило 311 тыс. т. Здесь производится весь ферробор, рост объемов которого вырос в 2020 году в 25 раз (табл. 2), основная доля ферротитана, пентаоксида ванадия, феррохрома, отходы которых относятся к различным классам опасности, существенный объем кремнистых ферросплавов.

Индекс изменения объемов производства основных ферросплавов в Свердловской области [6]

Продукция	2014 в % к 2013	2015 в % к 2014	2016 в % к 2015	2017 в % к 2016	2018 в % к 2017	2019 в % к 2018	2020 в % к 2019
Ферросилиций	86,9	61,7	17,4	320	80,1	н/д	н/д
Ферросиликохром товарный	124,7	60,0	70	111,3	113,6	87,9	71,3
Феррохром низкоуглеродистый	90,9	73,7	129,9	147,4	80,9	110,7	98,9
Феррохром высокоуглеродистый	103,4	61	87,5				
Хром металлический	113,9	100,8	115,6	н/д	н/д	н/д	н/д
Ванадия пентаоксид товарная	103,9	107,1	104,3	108,4	93,1	107,8	106,3
Ферротитан	140,3	94,5	141,2	110,3	78,8	116,3	79,4
Ферробор	103,9	89,3	36,6	70,0	4,2	60,0	2400

Свердловская область продолжительное время занимает верхние строчки рейтинга субъектов РФ с наиболее сложной экологической ситуацией. Прежде всего это связано с индустриальной специализацией региона, основу которой закладывают организации горно-металлургического комплекса. В структуре отходов производства и потребления доля организаций комплекса составляет не менее 95%.

Инвестиции в основной капитал, направленные на охрану окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов организаций ГК Свердловской области, за период с 2013 по 2020 год увеличились с 1 до 4,4 млрд руб. За это время текущие затраты организаций комплекса на охрану окружающей среды выросли с 7,3 до 9,9 млрд руб., в том числе за счет двукратного увеличения затрат на обращение с отходами (до 1,5 млрд руб. в 2020 году). Несмотря на это, согласно данным Государственного доклада «О состоянии и об охране окружающей среды Свердловской области в 2020 году», в регионе продолжают накапливаться отходы добычи полезных ископаемых и металлургических производств. В Свердловской области в 2020 году было образовано 2,9 млн т отходов производства чугуна, стали и ферросплавов, из которых 1,7 млн т утилизировано. На территории 32 предприятий данных видов деятельности, отчитавшихся перед Министерством природных ресурсов и экологии Свердловской области в образовании и утилизации отходов, на начало 2021 года осталось размещено 135,2 млн т техногенных образований (51,3 млн т в 2013 году¹).

Долгие годы накапливаемые залежи отходов, наносящие вред почве и облагаемые экологическими налогами, дефицит собственных минеральных ресурсов высокого качества, а также недостаточная инвестиционная активность в сфере освоения новых месторождений стимулируют привлечение альтернативных ресурсов на базе техногенных образований в производственные процессы. Анализ целесообразности использования таких ресурсов требует проведения всесторонней проверки, включающей обоснование технологических возможностей, маркетинговой заинтересованности и эколого-экономической эффективности проектных решений.

Для сокращения отходов и снижения вредного воздействия ферросплавных предприятий [7] на окружающую среду реализуются следующие направления:

1. Мероприятия технического характера: замена основного и вспомогательного устаревшего оборудования на новое экологически безопасное, позволяющее существенно снизить либо полностью ликвидировать опасные выбросы и образование не востребуемых отходов производства; герметизация и укрытие основного плавильного оборудования, мест перегрузок сыпучих материалов, предотвращение пыления складов рудных материалов, хвостохранилищ, шламонакопителей и др.; очистка вредных выбросов, образование которых нельзя предотвратить.

2. Внедрение энергосберегающих технологий: использование физической и химической энергии колошникового газа рудовосстановительных печей в турбогенераторах и установках для предварительного подогрева и частичного восстановления элементов шихтовых материалов и др. Отходящие газы рудовосстановительных печей содержат около 70% CO, который в современных условиях отечественных ферросплавных предприятий не используется (дожигается, выбрасывается).

3. Внедрение инновационных безотходных и малоотходных технологий с комплексным использованием сырья: утилизация накопленных и текущих отходов (шлаков, шламов и др.), образующихся в процессе производства ферросплавов, с сокращением либо полной ликвидацией в результате этого отвалов и шламохранилищ; более глубокое обогащение руд с исключением применения токсичных реагентов;

¹ По причине вступивших в силу в 2015 году изменений в Общероссийский классификатор видов экономической деятельности (ОКВЭД) приведено значение по виду деятельности «Производство черных металлов».

более полное и экономное расходование воды, создание замкнутых систем водоснабжения, применение современных высокоэффективных очистных сооружений и т. д. [8].

Институтом металлургии Уральского отделения РАН выполняется проект по оценке возможностей вовлечения в производственный процесс накапливаемых ферросплавных отходов (шлаков, пылей и шламов), вырабатываемых организациями отечественного ферросплавного комплекса [9]. В рамках работы выполнено исследование по развитию методического аппарата проведения эколого-экономической оценки целесообразности вовлечения в производственные процессы отходов ферросплавного производства с учетом стратегической гибкости принимаемых технологических решений [10, 11]. Полученные результаты позволили сформировать подход, который был реализован в авторской программе для ЭВМ «Техноген-Инвест», предназначенной для оценки эколого-экономической эффективности переработки техногенных образований с учетом стратегической гибкости проектов, а также обоснования проектных решений по переработке и/или реализации на сторону техногенных образований.

Заложенный в программу алгоритм учитывает три этапа (шага) проведения оценки. На первом шаге осуществляется расчет простых показателей технико-экономической оценки переработки техногенного сырья. На втором шаге реализуется оценка дисконтированных денежных (экономических и экологических) потоков для оценки коммерческой и бюджетной эффективности проекта. На третьем шаге реализуется оценка стратегической гибкости проекта переработки техногенных образований на базе методологии реальных опционов.

Программа дает возможность пользователю выбрать один из предложенных методов оценки ставки дисконтирования: кумулятивную, CAPM (Capital Asset Pricing Model – модель оценки финансовых активов), модифицированную CAPM или WACC модель (Weighted Average Cost of Capital – взвешенная стоимость капитала), либо задать значение, полученное пользователем самостоятельно. В программном приложении присутствуют необходимые для проведения расчетов справочные материалы и ссылки на первоисточники (в том числе гиперссылки на интернет-ресурсы). В целях открытости данных в формате примечаний приведены формулы, используемые в формах проведения расчетов. Предложен механизм генерации параметров реальных опционов по заданным в пользовательской форме данным (рис.). Код программы написан на языке VBA и реализован в среде Microsoft Excel, что позволило автоматизировать заполнение и выведение основных результатов оценки в графическом виде, а также создавать отчет с результатами оценки в формате «.docx».

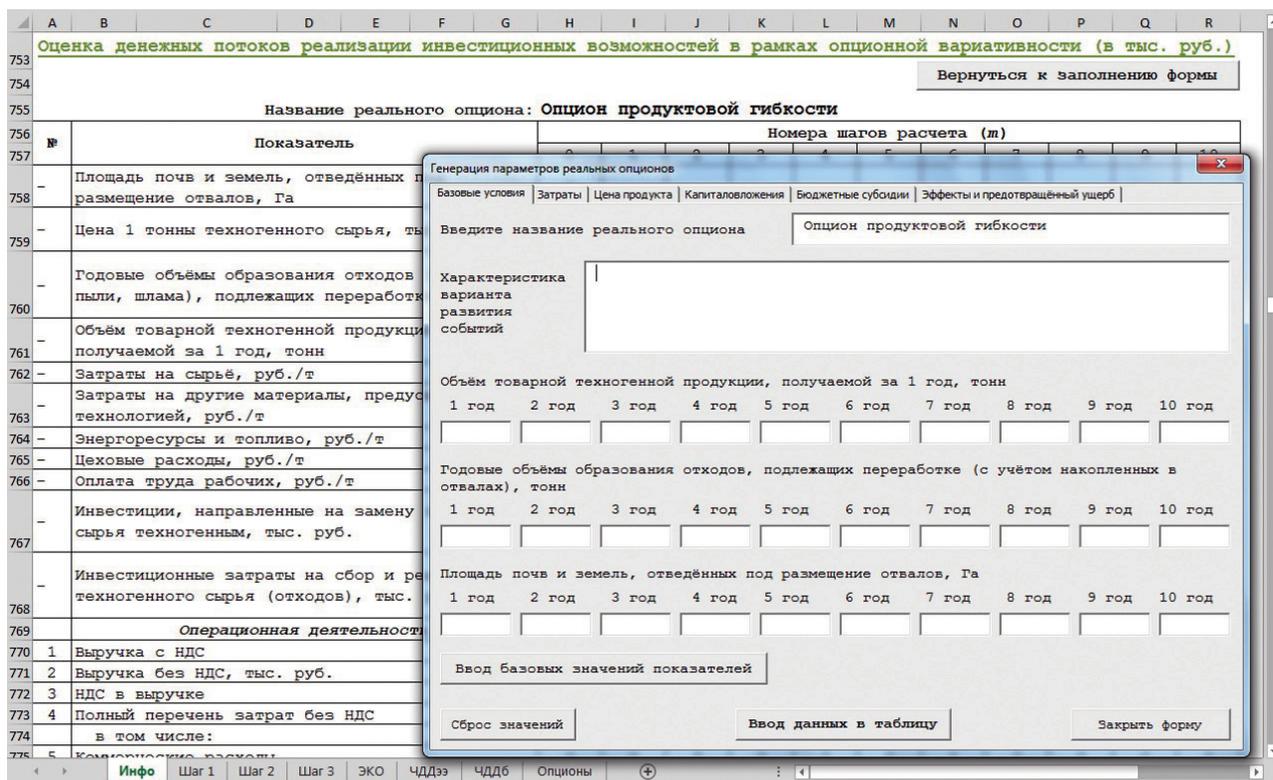


Рис. Форма программы «Техноген-Инвест» для генерации параметров реального опциона

Область применения программы охватывает возможности ее использования предприятиями горно-металлургического комплекса, а также отраслевыми научно-исследовательскими институтами при обосновании проектных решений в инвестиционной, природоохранной и научной деятельности. Заложенный в программу подход способствует выбору оптимальных условий реализации проекта по экономическим, экологическим и технологическим критериям, учитывает возможности государственно-частного партнерства и содействует переходу на принципы наилучших доступных технологий. Перечисленные особенности определяют потенциал программы в расширении возможностей вторичного использования промышленных, в том числе ферросплавных, ресурсов и достижении условий, способствующих формированию экологического общества.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24027.

Список литературы

1. Йенсен Р. Общество мечты. Как грядущий сдвиг от информации к воображению преобразит ваш бизнес. Стокгольмская школа экономики в Санкт-Петербурге. 2002. 272 с.
2. Арутюнян К. С. Становление и развитие новой формы общественного сознания в управлении экологической сферой // Вестник Сев. (Арктич.) федер. ун-та. Сер.: Гуманит. и соц. науки. 2020. №2. С. 64–71. DOI: 10.37482/2227-6564-V007.
3. Рынок ферросплавов 2020. International Metallurgical Research Group. URL: https://www.metalresearch.ru/ferroalloys_market.html (дата обращения: 18.09.2021).
4. Павлов А. В., Островский Д. Я., Аксенова В. В., Бишенев С. А. Текущее состояние производства ферросплавов в России и странах СНГ // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63, №8. С. 600–605.
5. Производство основных видов продукции в натуральном выражении с 2017 г. (в соответствии с ОКПД2) / Федеральная служба государственной статистики. Управление статистики предприятий. URL: <https://fedstat.ru/indicator/58636> (дата обращения: 17.09.2021).
6. Свердловская область: производство промышленной продукции (до 2020 года – «производство основных видов продукции»): Статистические сборники за 2015–2021 годы / Управление Федеральной службы государственной статистики по Свердловской области и Курганской области. Екатеринбург.
7. Жучков В. И., Заякин О. В. Природоохранные мероприятия в ферросплавном производстве // Расплавы. 2010. №4. С. 66–69.
8. Физическая химия и технология в металлургии ферросплавов: монография / В. И. Жучков, О. В. Заякин, Л. Ю. Михайлова. Екатеринбург: ООО Универсальная типография «Альфа Принт», 2021. 272 с.
9. Жучков В. И., Сычев А. В., Заякин О. В., Леонтьев Л. И. Использование техногенных отходов ферросплавного производства // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: труды конгресса «Техноген-2019» с международным участием. Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 96–99.
10. Romanova O. A., Sirotin D. V. The methodological approach to determining the environmental and economic efficiency of processing of man-made mineral formations // News of the Ural State Mining University. 2019. Is. 3 (55). P. 141–149.
11. Романова О. А., Сиротин Д. В. Методы определения эколого-экономической эффективности переработки техногенных образований Урала // Экономика региона. 2021. Т. 17. Вып. 1. С. 59–71. <https://doi.org/10.17059/ekon.reg.2021-1-5>.

УДК 504.06:338. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.96.78.006

РАЗВИТИЕ ИНСТИТУТОВ, СТИМУЛИРУЮЩИХ УТИЛИЗАЦИЮ ОТХОДОВ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЯ

Л. А. Мочалова

*(ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия,
lyudmila.mochalova@m.ursmu.ru)*

Возможность и эффективность утилизации отходов недропользования определяются не только технико-технологическими преобразованиями, но и развитой институциональной средой, предполагающей наличие правовых, экономических и организационных институтов, способствующих структуризации взаимодействия между субъектами по поводу повторного использования и переработки отходов минерально-сырьевого комплекса.

Правовые институты призваны устанавливать в законодательных и других нормативно-правовых документах определенные нормы и правила. В первую очередь, к таким институтам относится институт формирования и развития законодательства об отходах недропользования, которое должно разъяснить понятие «отходы недропользования», структурировать данные отходы с целью более эффективного управления ими. Структуризации отходов недропользования по совокупности таких признаков, как происхождение, агрегатное и физическое состояние, опасные свойства, степень вредного воздействия на окружающую природную среду, способствует Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО) [1], который содержит наименования видов отходов производства и потребления, в том числе отходов недропользования. Изучение трудов ряда ученых [2–4] показало, что для управления отходами недропользования целесообразна их структуризация по многим другим признакам, в том числе по стадиям производственного цикла образования отходов: с делением отходов на геологические, отходы при добыче, отходы при обогащении и отходы при переработке, а также по длительности их размещения: с выделением постоянно накапливаемых и временно складировуемых отходов [5].

Постоянно накапливаемые отходы недропользования невозможно использовать повторно и перерабатывать; это техногенные минеральные образования (ТМО) без потенциала перехода в разряд техногенных минеральных месторождений (ТММ). Данные отходы охарактеризованы в ГОСТ Р 57702-2017 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Требования к малоотходным технологиям» как безвозвратные отходы, которые невозможно использовать по причине недопустимости или нецелесообразности (неэффективности). Если отходы невозможно использовать и перерабатывать из-за недопустимости – в связи с высоким классом опасности (класс опасности отхода устанавливается в результате проведения уже установленных процедур), они подлежат обеззараживанию и в последующем захоронению (консервации). Если отходы не опасны, но их невозможно и нецелесообразно (неэффективно) повторно использовать и перерабатывать, они являются рекультивируемыми (облагораживаемыми). Невозможность повторного использования и переработки части образуемых отходов недропользования в будущем может быть объяснена тем, что они запланированы в принятом когда-то техническом проекте по разведке и разработке месторождения полезного ископаемого в качестве материала для рекультивации недр. Нецелесообразность (неэффективность) другого вида использования данных отходов объясняется несопоставимостью получаемых доходов от другого вида использования отходов со штрафами и суммами компенсации за невыполненные требования по рекультивации недр и земель (штрафы выше по величине).

Временно складировуемые отходы недропользования целесообразно утилизировать в будущем (повторно использовать или перерабатывать); это ТМО с потенциалом перехода в разряд ТММ, содержащих вторичное минеральное сырье. К ним могут относиться и отходы недропользования, в состав которых входят полезные компоненты (например, вмещающие разубоживающие породы) пока в недостаточном для эффективного извлечения количестве (в условиях существующих технологий извлечения данных компонентов), а также отходы недропользования без включения полезных компонентов (например, вскрышные породы), но которые можно в будущем использовать для ликвидации горных выработок (карьеров, шахт) или для строительства, ремонта и реконструкции объектов капитального строительства.

Для предприятий минерально-сырьевого комплекса важно периодически оценивать временно складировуемые отходы недропользования класса ТМО с потенциалом перехода в разряд ТММ с точки зрения оценки момента наступления такого перехода. Для этого считаем целесообразным рекомендовать или нормативно закрепить периодическую (возможно, каждые 5 лет) оценку промышленной ценности (путем геологического изучения и оценки пригодности для использования в хозяйственной деятельности) таких ТМО. Оценка пригодности для использования в хозяйстве должна осуществляться для всевозможных сфер деятельности: металлургии, химической промышленности, строительства и т.п. Естественно, что по причине появления новых технологий переработки минерального сырья и изменения качества вторичного минерального сырья в составе ТМО такая оценка будет каждые 5 лет давать разные результаты. Результаты оценки необходимо фиксировать и обновлять в рекомендуемом к созданию Государственном кадастре отходов недропользования, содержащем структурированную информацию о точном местоположении, правовом статусе отходов, степени негативного воздействия на окружающую среду, объемах и качественном составе ценных компонентов, запасах полезных ископаемых и полезных компонентов, технологиях переработки техногенного минерального сырья, возможных направлениях использования получаемой продукции, координатах собственников отходов и т.п. Данные Государственного кадастра отходов недропользования должны быть открытыми, для того чтобы все

хозяйствующие субъекты могли с ними ознакомиться и обратиться к собственникам отходов для их получения (приобретения) с целью их последующей утилизации.

Для стимулирования оценки качества и реального применения временно складированных отходов недропользования следует обеспечить специальный правовой порядок использования ТМО с потенциалом перехода в ТММ, который должен быть проще порядка для природных месторождений полезных ископаемых, в том числе выделить отдельный вид пользования недрами «для разработки техногенных минеральных образований», упростить механизм получения права на данный вид пользования недрами, минимизировать платежи и налоги по нему.

Правовые институты являются базовыми по отношению к экономическим и организационным институтам, стимулирующим утилизацию отходов недропользования. Экономические институты должны включать: институты государственной поддержки предприятий, стимулирующих повторное использование и переработку отходов недропользования путем предоставления налоговых льгот, освобождения от налогов, льготных займов и субсидий из государственного бюджета; институты инвестирования в безотходные и малоотходные проекты и др. Организационные институты призваны способствовать деятельности предприятий по утилизации отходов недропользования. К таким институтам можно отнести институты циркулярной кластеризации, способствующие созданию циркулярных промышленных кластеров, которые представляют собой объединения горнодобывающих, обогащательных и перерабатывающих предприятий, осуществляющих взаимодействие друг с другом по поводу каскадного использования минерального сырья и тем самым формирования замкнутого цикла производства и потребления «добыча полезных ископаемых – производство продукции из минерального сырья – повторное использование и переработка отходов недропользования» [6].

Создание и развитие правовых, экономических и организационных институтов, стимулирующих повторное использование и переработку отходов недропользования, способствует уменьшению количества данных отходов и решению существующих земельных, экологических и природоресурсных проблем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-010-00305А.

Список литературы

1. Федеральный классификационный каталог отходов (утв. приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242).
2. Косолапов О. В. Обеспечение эколого-экономической устойчивости при недропользовании: монография. Абакан: Хакас. гос. ун-т им. Н. Ф. Катанова, 2016. 277 с.
3. Макаров А. Б. О классификации техногенно-минеральных месторождений // Известия Уральской государственной горно-геологической академии. Сер.: Геология и геофизика. 2003. Вып. 18. С. 158–163.
4. Рациональное использование вторичных минеральных ресурсов в условиях экологизации и внедрения наилучших доступных технологий: монография / коллектив авторов; под науч. ред. д. э. н., проф. Ф. Д. Ларичкина, д. э. н., проф. В. А. Кныша. Апатиты: Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2019. 252 с.
5. Мочалова Л. А., Соколова О. Г. Систематизация отходов недропользования с целью экономически эффективного управления ими // Дискуссия. 2020. Вып. 102, № 5. С. 64–74. DOI 10.24411/2077-7639-2019-10077.
6. Мочалова Л. А., Соколова О. Г., Еремеева О. С. Организационно-управленческие механизмы развития циркулярной экономики в сфере недропользования // Ресурсная экономика, изменение климата и рациональное природопользование: материалы XVI Междунар. науч.-практ. конф. Российского общества экологической экономики / отв. за вып. Д. А. Козяева. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2021. С. 121–122.

ВОЗМОЖНОСТИ «ЗЕЛЕНОГО» ФИНАНСИРОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЕКТОВ

О. П. Старцева

*(Центр международных финансов ФГБУ «Научно-исследовательский финансовый институт»
Минфина России, г. Москва, Россия, startseva@nifi.ru)*

Необходимость ухода от принципов так называемой «коричневой» экономики к «зеленой» понимается сегодня всеми странами, независимо от их геополитического курса. ООН считает, что именно экологизация отраслей мировой экономики и экономики каждой страны в отдельности – это тот самый выход из экономического кризиса. Все зависит от того, насколько власть и общество той или иной страны готовы применить тот или иной технологический потенциал для развития, экологизации, модернизации в их совокупности.

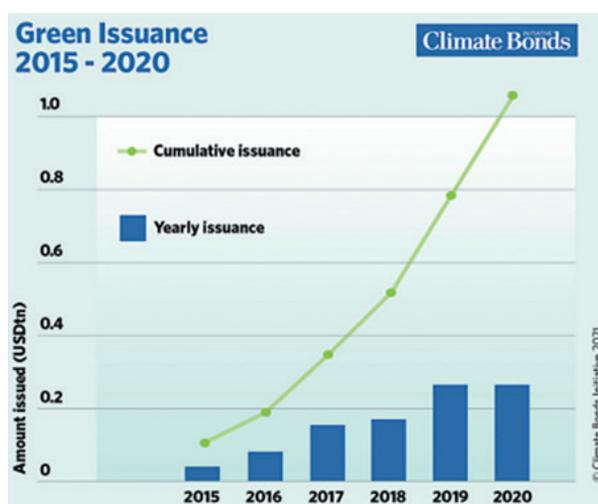


Рис. 1. «Зеленая» эмиссия в мире, 2015–2020 гг. [1]

В 2020 г. суммарный объем эмиссии «зеленых» облигаций в мире составил более 1 трлн USD (\$ 1002,9), в том числе: \$ 354,7 млрд – энергетический сектор, \$ 263,5 млрд – низкоуглеродные здания, \$ 190,7 млрд – транспорт, \$ 98,7 млрд – инфраструктура водоснабжения, \$ 36,9 млрд – управление отходами, \$ 40,8 млрд – промышленность, сельское хозяйство, \$ 17,6 млрд – нераспределенная выручка (рис. 1–3).



Рис. 2. Эмиссия «зеленых» облигаций в мире по отраслям, 2020 г.
Подготовлено автором по [1]

В суммарном объеме выпуска «зеленых» облигаций в мире лидируют США, Германия, Франция, Китай. Учитывая, что сейчас финансовую политику мира определяет не только США, но и Китай, можно ожидать некоторых изменений в «зеленом» векторе финансирования. Китайские банки уже несколько лет подряд занимают лидирующие позиции в рейтинге самых крупных мировых банков, первые четыре строки рейтинга по состоянию на январь 2021 г. И только на пятом месте сейчас американский банк.

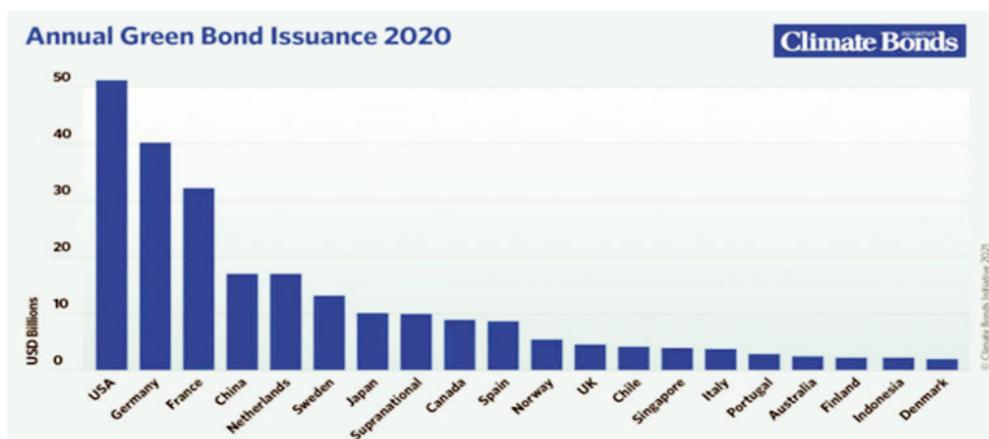


Рис. 3. Выпуск «зеленых» облигаций в мире в 2020 г. по странам [1]

Не только экологическая, а прежде всего климатическая доминанта находится сейчас в центре системы «зеленых» финансов. Доминанта климатической повестки в ответственном (устойчивом, «зеленом») финансировании закреплена в таксономии ЕС. Таксономия ЕС сегодня – основа финансирования глобального «зеленого» рынка, которая оценивает: 1) проекты из обозначенных направлений, которые вносят существенный вклад в смягчение последствий изменения климата; 2) проекты, которые вносят существенный вклад в адаптацию к изменениям климата.

Международная ассоциация ответственного инвестирования PRI – порядка 3000 банков, фондов и поставщиков услуг. Суммарный объем активов под управлением и консультированием – порядка 100 трлн USD. Давление на поставщиков сырья через введение углеродного налога и учет углеродного следа в продукции – это только одна траектория воздействия на компании, в том числе российские, на европейском энергетическом рынке. Другая траектория – возможно, самая главная – это стратегии кредитных и инвестиционных портфелей финансирующих организаций. Основные механизмы воздействия – инструменты оценки активов с учетом ESG-критериев, а также политики исключения «неподходящих» активов из портфелей финансовых организаций. Глобальные институциональные инвесторы, вне зависимости от базовой юрисдикции, в целом действуют по единым правилам, которые формируются и согласовываются на площадке международной ассоциации ответственного инвестирования (Principles for Responsible Investment, PRI). \$22 трлн находится под их управлением и консультированием (рис. 4).

Толкование основных терминов «зеленых» финансов автор приводит в понимании НИФИ Минфина России [2] – основного исполнителя научно-исследовательских работ в России по направлениям «зеленая» экономика, «зеленые» финансы, дополненных комментариями автора этой статьи.

«Зеленое» финансирование направлено на развитие производственной деятельности и сферы услуг, обеспечивающих сдвиг в сторону нового технологического уклада, создаваемого «зеленой» экономикой». «Зеленое» финансирование – быстрорастущий сегмент финансового рынка. И несмотря на то, что в России он только формируется, первые «зеленые» проекты во всех сферах показывают хорошие результаты. Будет стратегической ошибкой не подготовить компанию к возможностям «зеленого» финансирования. В настоящее время экономика находится в режиме инвестиционного сжатия. И все финансирующие организации получают большое количество предложений, в том числе и хорошо подготовленных, для финансирования. Надо быть конкурентными. «Зеленое» финансирование – и чем дальше, тем больше – это жесткая система координат, со своими законами, правилами, регламентами, стандартами, оценками и раскрытием информации. «Зеленое» финансирование через цепочки производственных связей рано или поздно дойдет до субъектов хозяйственной деятельности любого масштаба. В той или иной форме, в том или ином объеме требования коснутся всех.

История развития рынка зеленого финансирования

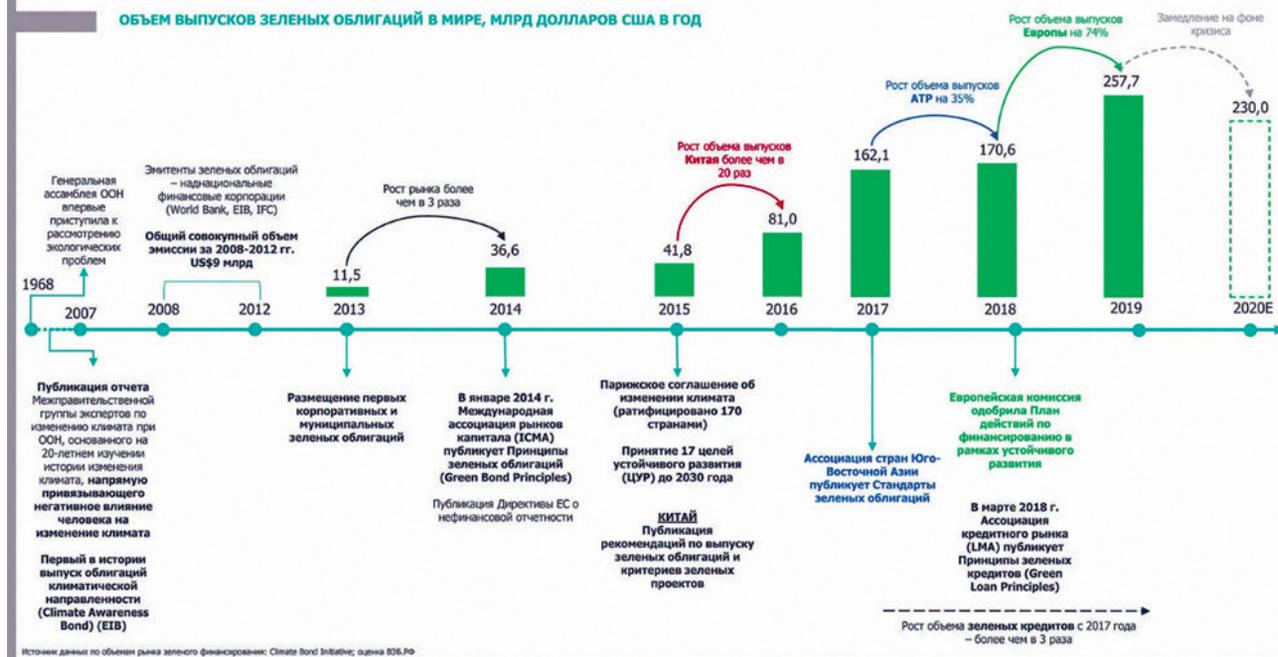


Рис. 4. Объем выпусков «зеленых» облигаций в мире в истории развития рынка «зеленого» финансирования [3]

«Зеленая» экономика – это процесс, который возник в рамках концепции устойчивого развития и может существовать только в ее контексте. Главное в «зеленой» экономике – это обеспечение сдвига промышленного производства в сторону нового технологического уклада, т. е. изменение модели экономического развития, что должно позволить избежать наблюдаемых сегодня кризисов. Это означает, что «зеленая» экономика, по своей сути, выступает глобальным модернизационным проектом экономики. «Это экономика, которая приводит к улучшенному благосостоянию людей и социальному равенству, значительно уменьшая экологические риски и экологические дефициты. Концепция «зеленой» экономики заключается в придании равного веса и роли в развитии и экономическом планировании экономическому и ESG-критериям».

«Зеленые» облигации (англ. «green» bonds) – облигации, соответствующие добровольным международным стандартам международной некоммерческой организации Climate Bond Initiative и Принципам «зеленых» облигаций. Особый вид облигаций, выпускаемых с целью обеспечения «зеленого» финансирования, т. е. реализация программ и проектов, направленных на развитие «зеленой» экономики.

«Зеленый» кредит – кредит, выданный с целью финансирования «зеленого» проекта.

ESG-критерии (акроним от англ. Environmental, Social, Corporate, Governance, ESG) – это критерии экологического, социального и корпоративного управления, под которыми подразумевают правила принятия решений при оценке деятельности компании, которые используют ответственные инвесторы для определения объема инвестиций.

Экологические критерии определяют, как компания выступает в качестве распорядителя естественной среды: обеспечивает целостность биологических и физических природных систем, сохранение способностей к самовосстановлению и динамической адаптации этих систем к изменениям в целях защиты окружающей среды, выстраивания экологически устойчивой и безопасной среды обитания человека.

Социальные критерии определяют, как компания управляет отношениями со своими сотрудниками, поставщиками, клиентами и сообществами, в которых она работает; ориентированы на человека и направлены на сохранение стабильности социальных и культурных систем, в том числе на сокращение числа разрушительных конфликтов между людьми. Важными аспектами являются справедливое разделение благ внутри и между поколениями и сохранение культурного капитала и многообразия. Цель – развитие гражданского общества, социального обеспечения, медицинского обслуживания, общедоступного образования, других социальных институтов.

Корпоративные критерии характеризуют действия руководства компании в отношении исполнения обязательств по заработной плате, аудита и внутреннего контроля, а также соблюдения прав акционеров.

Термин «зеленая» экономика стал активно применяться в различных государствах буквально два десятка лет назад. Именно тогда начали задумываться о том, что при стремительных темпах развития промышленности и производства окружающая среда долго не сохранится в нормальном состоянии. Экономический подход в концепции устойчивого развития подразумевает оптимальное использование ограниченных природных ресурсов и использование экологичных природо-, энерго-, и материалосберегающих технологий, включая добычу и переработку сырья, создание экологически приемлемой продукции, минимизацию, переработку и уничтожение отходов. «Зеленая» экономика подразумевает внедрение рациональных моделей потребления и производства, расширение использования возобновляемых источников энергии и снижение углеродного следа в производственных цепочках. Главное в «зеленой» экономике – обеспечить сдвиг промышленного производства в сторону нового технологического уклада, который, по мнению идеологов этой концепции, позволит избежать многих кризисов. По сути, «зеленая» экономика – это глобальный инвестиционный проект.

Климатическая повестка в полной мере интегрирована в «зеленую» экономику, поскольку призывает к снижению энергоемкости и технологической модернизации промышленных производств, чтобы сократить выбросы парниковых газов и противостоять климатическому кризису. Этот вопрос уже вышел на уровень глобального управления, а значит, интегрировать подобный процесс в национальную политику и в стратегию должно каждое государство.

Россия долгое время занимала консервативную позицию, но в последнее время начала формироваться новая, «зеленая» модель экономического развития. Россия вошла в число стран, в которых развивается направление «зеленого» финансирования и выпуск «зеленых» облигаций, только в 2018 г.

Первые «зеленые» эмитенты России и их проекты, под которые выпущены «зеленые» облигации:

1. 19.12.2018 г. ООО «Ресурсосбережение ХМАО» (сфера – обращение с отходами) разместило корпоративные облигации на Московской бирже в количестве 1,1 млн штук на 1,1 млрд руб. Ценные бумаги выпущены под концессионный проект по строительству и эксплуатации пяти комплексных межмуниципальных полигонов для размещения, обезвреживания и обработки ТКО для городов Нефтеюганска и Пыть-Яха, поселений Нефтеюганского района Ханты-Мансийского автономного округа – Югры. Мощность перерабатываемого мусора составит 100 тысяч тонн в год.

2. 23.05.2019 г. (до 23.05.2027 г.), 500 000 000 EUR; 12.03.2020 г. (по 12.03.2026 г.), 250 000 000 CHF; 23.03.2021 г. (без установленного срока погашения), 250 000 000 CHF, три транша еврооблигаций. Организаторы размещения – JP Morgan, «ВТБ Капитал», UniCredit. 30.09.2020 г. размещены локальные облигации, без установленного срока погашения на 100 млрд RURRZD Capital Plc, дочернее предприятие ОАО «РЖД». В несколько направлений привлечены «зеленые» финансы, в соответствии с Концепцией зеленого финансирования ОАО «РЖД» (GREEN FINANCE FRAMEWORK) и Концепцией финансирования проектов устойчивого развития ОАО «РЖД»: приобретение электровозов, приобретение поездов для пассажирских перевозок (в т.ч. «Ласточка» производства ООО «Уральские локомотивы» на основе конструкции Siemens Desiro), строительство и реконструкция железнодорожной инфраструктуры, электрификация железнодорожной инфраструктуры, строительство очистных сооружений и прочей инфраструктуры для снижения выбросов загрязняющих веществ, рефинансирование приобретения грузовых электровозов за период с 2017 по 2019 г.

3. 15.11.2019 г. (до 13.11.2020 г.) ПАО «КБ ЦентрИнвест», Нижегородская область разместило на Московской бирже облигации на 250 млн руб. под реализацию энергоэффективных проектов в области возобновляемых источников энергии и экологически чистого транспорта, путем кредитов и рефинансирования.

4. 17.12.2019 г. АО ФПК «ГарантИнвест», Москва разместило биржевые облигации на 500 млн руб. под проект модернизации объектов коммерческой недвижимости, внедрения «зеленых» технологий в рамках инвестиционных проектов компании.

5. 11.02.2020 г. ООО «СФО РуСол 1», Москва разместило три выпуска структурных, «зеленых» облигаций общим объемом 5,7 млрд руб. под строительство в сфере солнечной энергетики, путем рефинансирования.

6. 22.06.2021 г. АО «Атомэнергпром» (предприятие входит в госкорпорацию «Росатом», расположено в Республике Адыгея, Ставропольский край, Ростовская область) разместило «зеленые» биржевые облигации на 10 млрд руб. На рефинансирование ранее понесенных расходов на программу

«Ветроэнергетика», сооружение трех ветропарков на юге России. Организаторами размещения выступили «Альфа-Банк», «ВТБ Капитал», Газпромбанк, МКБ, Банк «Открытие», Россельхозбанк, Совкомбанк и Sber CIB. Агент по размещению – Газпромбанк. До 2024 г. предприятиям в контуре управления АО «НоваВинд» (дивизион госкорпорации «Росатом» по ветроэнергетике) предстоит создать ветроэлектростанции общей мощностью 1,2 ГВт.

7. 15.09.2021 г. (до 27.05.2028 г.) Правительство Москвы выпустило «зеленые» облигации на развитие городской транспортной инфраструктуры (строительство линий метрополитена и замена автобусного парка Москвы на электробусы), объем выпуска ценных бумаг – 70 млрд руб., с номинальной стоимостью 1000 руб.

Примером «зеленого» кредитования крупного промышленного проекта в России, по критериям ESG, можно привести следующий проект. В апреле 2021 г. Сбербанк, ВЭБ.РФ и банк «Открытие» подписали с компанией «Эколант» соглашение о финансировании проекта строительства в Выксе (Нижегородская область) первого в Европе крупного сталелитейного комплекса полного цикла по экологичным технологиям. Совокупная стоимость проекта превышает 140 млрд руб., он будет реализован с использованием механизма «Фабрика проектного финансирования». Предполагается использование наилучшей из доступных технологий: сталь будет производиться из железной руды с использованием природного газа методом прямого восстановления железа (DRI, Direct Reduced Iron). По сравнению с доменно-конвертерной технологией такой метод позволяет существенно снизить энергозатраты и выбросы парникового газа. Это будет первый в России «зеленый» электрометаллургический комплекс без коксохимического и доменно-конвертерного переделов.

Горнорудная компания «Полиметалл» осенью 2020 г. получила «зеленый» кредит от банка Societe Generale на \$125 млн. «Зеленый» кредит получен для инвестиций в энергосберегающие технологии, системы безопасного водооборота и очистки «хвостов» производства. Polymetal – единственная российская компания, включенная в индекс устойчивого развития Dow Jones Sustainability.

Горно-металлургическая компания «Металлоинвест» в 2020 г. внесла изменения в условия синдицированного кредита на 200 млн евро, в соответствии с которыми процентная ставка привязана к ключевым показателям эффективности (КПЭ) компании по устойчивому развитию.

В 2019 г. UC Rusal получил от синдиката банков \$1 млрд предэкспортного финансирования – процентная ставка привязана к экологическим показателям компании. Ключевым источником энергии для заводов компании являются ГЭС – в 2019 г. гидроэнергетика закрыла 98,3% потребности в энергии. Это помогает UC Rusal производить алюминий под брендом ALLOW с низким «углеродным следом». Позже РУСАЛ привязал сделку предэкспортного финансирования на сумму \$1,085 млрд к ключевым показателям эффективности в области устойчивого развития.

Положительные кейсы «зеленого» кредитования промышленных проектов, кроме горнорудной сферы, металлургии и сферы обращения с отходами, есть в нефтехимической, пищевой и других сферах.

Шесть лет назад, в ноябре 2015 г., по инициативе компаний РУСАЛ, Сбербанк, «Роснано», «РусГидро» и «Ингосстрах» было создано Российское партнерство за сохранение климата. Инициативу поддержали Российская сеть Глобального договора ООН, Банк ВТБ, общественная организация «Деловая Россия» и др. В Российское партнерство за сохранение климата входят компании самых разных отраслей, от металлургии до банков и страховых компаний. Целью партнерства является объединение усилий по сокращению воздействия на окружающую среду, предотвращению климатических изменений и переходу к низкоуглеродной экономике. Из «Заявления российского бизнеса по переговорному процессу и принятию нового климатического соглашения на 21-й конференции сторон рамочной конвенции ООН по изменению климата» (2015 г.): «Мы признаем, что новое климатическое соглашение, с одной стороны, станет вызовом для мировой экономики, но с другой – откроет широкие возможности развития, стимулируя технологический прогресс и развитие качественно новых технологий, которые не наносят урон окружающей среде. Объединение усилий бизнеса и фундаментальной науки в рамках этого процесса сможет вывести мировую экономику в целом и российскую экономику в частности на принципиально новый уровень развития. Мы подтверждаем необходимость выхода своей деятельности на траекторию низкоуглеродной, «зеленой» экономики, будем стремиться к тому, чтобы наша продукция соответствовала ее стандартам. Мы призываем ориентироваться на повышение «прозрачности» компаний в отношении выбросов парниковых газов, включать климатические цели в стратегию развития наших компаний, тем более что многие из нас уже предпринимают конкретные шаги по сокращению эмиссии парниковых газов. В то же время крайне важно обеспечить равные условия международной конкуренции для всех участников этого процесса, а также внедрить рыночные механизмы стимулирования

бизнеса к переводу на новые технологии производства. Переход к «зеленой» экономике невозможен при отсутствии сбалансированной системы рыночных и фискальных инструментов, обеспечивающих экономическую эффективность таких инвестиций как на национальном, так и на международном уровнях».

В 2020 г. Россия впервые представила Добровольный национальный обзор Российской Федерации хода осуществления повестки дня в области устойчивого развития на период до 2030 г. [4]. Она предусматривает в том числе развитие «зеленой» экономики.

Исследование, проведенное аналитическим центром при Правительстве России в 2020 г. [4], показало, что 12 национальных проектов и Комплексный план модернизации и расширения магистральной инфраструктуры прямо или косвенно затрагивали 107 из 169 задач, определенных в Целях устойчивого развития (ЦУР) ООН.

Во исполнение подпункта «у» пункта 6 перечня поручений Президента Российской Федерации от 24 октября 2020 г. № Пр-1726ГС по итогам расширенного заседания президиума Государственного Совета Российской Федерации 28 сентября 2020 г. разработан проект паспорта федерального проекта «Комплексная система мониторинга качества окружающей среды». 26 апреля 2021 г. данный проект был рассмотрен на заседании комиссии Государственного совета РФ по направлению «Экология и природные ресурсы». Ранее заместителем Председателя Правительства РФ В. В. Абрамченко была утверждена «Концепция создания комплексной информационной системы мониторинга состояния окружающей среды на территории Российской Федерации».

2 мая 2021 г. Владимир Путин утвердил перечень поручений по реализации Послания Президента Федеральному Собранию Российской Федерации от 21 апреля 2021 г., в котором климатические и экологические поручения, помимо социальных, заняли значительное место.

14 июля 2021 г. распоряжением Правительства Российской Федерации от № 1912-р утверждены цели и основные задачи устойчивого развития, определяющие ключевые направления государственной политики по развитию инвестиционной деятельности в России и привлечению внебюджетных средств в проекты, связанные с положительным воздействием на окружающую среду, развитие социальной сферы и иных направлений устойчивого развития, определенных международными договорами Российской Федерации. К основным направлениям устойчивого развития нашей страны, обеспечивающим достижение целей, установленных настоящим документом, относятся: обращение с отходами, энергетика, строительство, промышленность, транспорт и промышленная техника, водоснабжение и водоотведение, природные ландшафты, реки, водоемы и биоразнообразие, сельское хозяйство, устойчивая инфраструктура. В документе даны основные критерии для «зеленых» проектов. Так, когда «реализация проекта способствует достижению целей, связанных с положительным воздействием на окружающую среду, способствует достижению экологического эффекта, соответствует технологическим показателям наилучших доступных технологий, не имеет значимых побочных эффектов на окружающую среду», тогда его можно относить к «зеленым».

В июле 2021 г., выступая на главной панельной сессии «Иннопрома», Михаил Мишустин, председатель Правительства Российской Федерации, подчеркнул, что «сегодня более 60 стран приняли решение о низкоуглеродном развитии. Снижение выбросов – это серьезный стимул к перестройке экономики в целом, развитию новых технологий в промышленности, энергетике, транспортной отрасли. Это требует сквозной трансформации всей экономики».

21 сентября 2021 г. постановлением Правительства Российской Федерации № 1587 утверждены критерии проектов устойчивого (в том числе «зеленого») развития в Российской Федерации, которые включают в себя критерии «зеленых» проектов (таксономия «зеленых» проектов) и критерии адаптационных проектов (таксономия адаптационных проектов).

В 2021 г. Министерством экономического развития России разработан проект «Стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года» [5], который в настоящее время проходит согласование (рис. 5, 6, табл. 1).

Базовый сценарий предусматривает масштабное повышение энергетической эффективности российской экономики, полное обеспечение баланса воспроизводства лесов, расширение площади их охраны и существенное сокращение сплошных рубок. По мере достижения ключевых индикаторов реализации Базового сценария углеродоемкость ВВП Российской Федерации, по сравнению с уровнем 2017 г., снизится на 48% к 2050 г. Переход на траекторию интенсивного сценария низкоуглеродного развития позволит достичь углеродной нейтральности во второй половине XXI века, ближе к его завершению.

СЦЕНАРИИ ДОЛГОСРОЧНОГО РАЗВИТИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

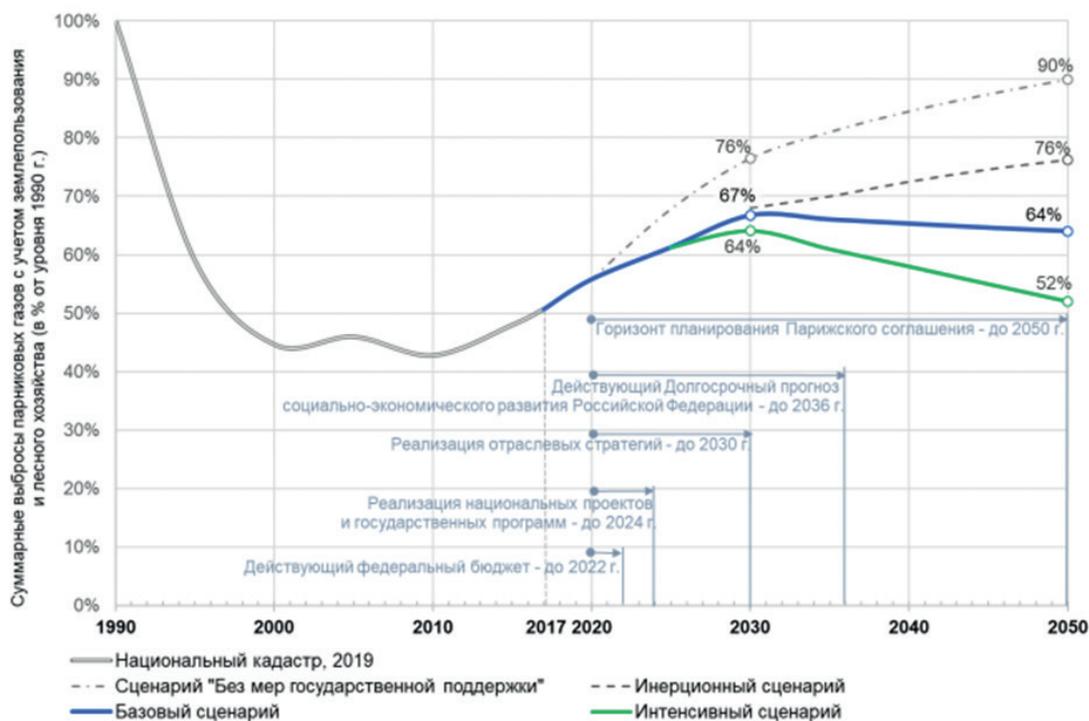


Рис. 5. Четыре сценария «Стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года» [5]

Таблица 1

Выбросы парниковых газов по интенсивному сценарию развития [5]
Оценки выбросов парниковых газов по интенсивному сценарию относительно 1990 г. и 2017 г.

	Выбросы парниковых газов			
	в % от 1990 г.		в % от 2017 г.	
	2030 г.	2050 г.	2030 г.	2050 г.
Всего	64%	52%	126%	103%
Энергетика	69%	58%	104%	88%
Промышленные процессы	81%	69%	99%	84%
Сельское хозяйство	50%	42%	107%	91%
Землепользование и лесное хозяйство	335%	379%	43%	48%
Отходы	178%	154%	110%	95%

Ключевым событием стало принятие в 2021 г. Федерального закона «Об ограничении выбросов парниковых газов». Данный федеральный закон определяет основы правового регулирования отношений в сфере хозяйственной и иной деятельности, которая сопровождается выбросами парниковых газов. При этом закон направлен на создание условий для устойчивого и сбалансированного развития экономики Российской Федерации при снижении уровня выбросов парниковых газов. Данный федеральный закон устанавливает понятие целевого показателя сокращения выбросов парниковых газов, вводит углеродные единицы и предполагает создание реестра выбросов парниковых газов для их государственного учета по единой системе. Кроме того, устанавливается обязанность компаний, выбросы которых эквивалентны 150 тыс. т углекислого газа в год и более и 50 тыс. т углекислого газа в год и более, представлять отчеты о выбросах парниковых газов, начиная с 1 января 2023 г. и 1 января 2025 г. соответственно. Тем самым в России формируется значимый сегмент нефинансовой отчетности промышленных и инфраструктурных компаний – отчетность о выбросах парниковых газов.

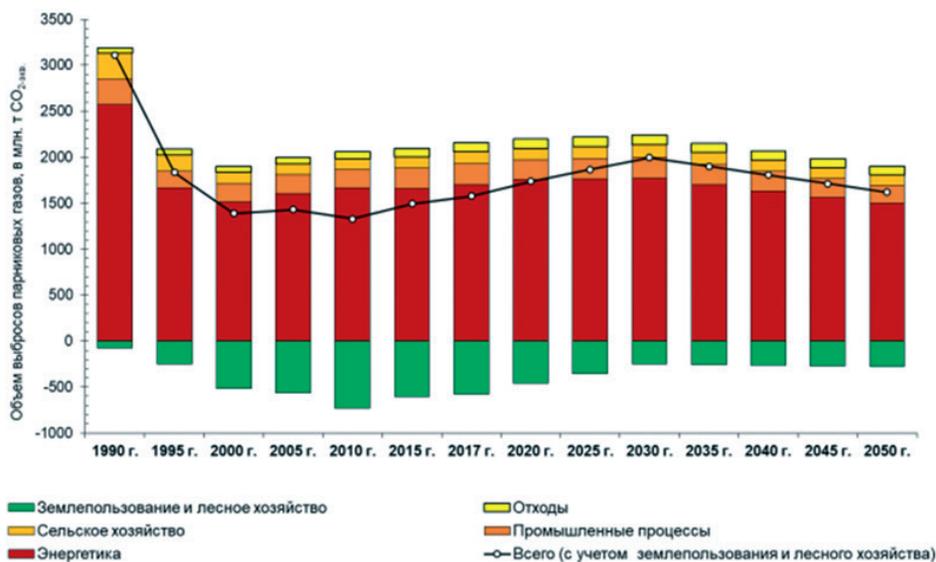


Рис. 6. Динамика суммарных и секторальных выбросов по интенсивному сценарию (в млн т CO₂-экв.) [5]

Как демонстрируют результаты проведенного Российским союзом директоров в конце 2020 г. крупного исследования ESG-практик 44 публичных компаний из 10 отраслей, включенных в Первый уровень листинга Московской биржи, по ряду аспектов российские публичные компании существенно продвинулись во внедрении экологически и социально ориентированной политики. Так, в 59% опрошенных компаний уже обеспечена определенная интеграция ESG-факторов в долгосрочную стратегию развития. 43% компаний выборки включили в годовой социальный отчет описание ключевых воздействий, рисков и возможностей, в том числе в отношении управления существенным экономическим, экологическим и социальным воздействием, которое оказывает компания.

В части экологических аспектов деятельности 64% опрошенных компаний внедрили сертифицированную систему экологического менеджмента по стандарту ИСО 14001 «Системы управления окружающей средой. Требования и руководство к применению». В то же время лишь в 27% компаний имеют утвержденную Советом директоров стратегию в области охраны окружающей среды, для которой определены стратегические целевые показатели. Еще у 20% компаний имеется стратегия, однако ее целевые показатели не определены. 82% компаний выборки осуществляют мероприятия по минимизации или компенсации ущерба, нанесенного окружающей среде. 45% опрошенных компаний утвердили программы по повышению энергоэффективности или внедрили систему энергетического менеджмента (ISO 50001). Еще 48% компаний раскрывают в отчетности информацию об отдельных мерах, направленных на повышение энергоэффективности и/или экономию энергии, не оформленных в отдельную программу. У 38% компаний выборки имеется программа по адаптации к изменениям климата. 41% компаний заявляют о реализации проектов, направленных на снижение ущерба окружающей среде или на замедление изменений климата, однако лишь 7% компаний имеют как опыт привлечения «зеленого» финансирования, так и опыт реализации проектов «зеленой» экономики.

Что касается социальных аспектов, все опрошенные компании осуществляют контроль за реализацией политики в сфере охраны труда и обеспечения производственной безопасности, при этом в 45% из них такой контроль осуществляется на уровне Совета директоров, в остальных – на уровне менеджмента. Все компании имеют программы развития персонала и обучения сотрудников, в том числе в 27% – в форме корпоративных университетов. 57% компаний выборки имеют службу поддержки клиентов или проводят мониторинг удовлетворенности клиентов. Широко внедрены проекты и программы поддержки сотрудников и членов их семей: медицинская (95%), программа материальной поддержки (77%), пенсионная (59%), жилищная (48%). 62% опрошенных компаний реализуют комплексные программы по развитию регионов присутствия, что снижает репутационные риски со стороны местных (локальных) сообществ.

Значимым элементом ESG-стратегий (табл. 2) многих крупных российских компаний являются инициативы и проекты, соотносящиеся с Целями устойчивого развития (ЦУР) ООН до 2030 г. По данным подготовленного в 2020 г. Аналитическим центром при Правительстве РФ первого Добровольного на-

ционального обзора хода осуществления повестки дня в области устойчивого развития, представители бизнес-сообщества России принимают активное участие в различных инициативах, связанных с ЦУР, как самостоятельно, так и в рамках членства в деловых союзах и ассоциациях. В частности, более 50 российских компаний (в том числе «Роснефть», «Внешэкономбанк», РУСАЛ, «Северсталь», «Норникель», «РусГидро», АФК «Система», РЖД, «Лукойл», «Полиметалл») участвуют в крупнейшей международной корпоративной инициативе в области устойчивого развития – Национальной сети Глобального договора ООН (ГД ООН).

Таблица 2

**Матрица баланса интересов государства, общества и бизнеса при интеграции ESG-факторов
(составлено О. П. Старцевой)**

ESG-факторы	Интересы		
	государства	общества	бизнеса
Экологические	Улучшение экологической ситуации; обеспечение национальной и экологической безопасности	Здоровая, экологически безопасная, комфортная среда	Экономическая эффективность; извлечение прибыли
Социальные	Снятие социальной напряженности	Безопасность; достойно оплачиваемая работа; высокое качество систем образования, здравоохранения, сферы культуры, комфортной среды проживания	Отношения со своими сотрудниками; отношения с городом и регионом на территории ведения бизнеса
Управленческие	Эффективная система регулирования	Информационная открытость компаний	Доверие государства и общества

По сути, «зеленые» финансы появились в России менее трех лет назад. За прошедшие два года система «зеленых» финансов в России сделала не только количественный, но и качественный рывок: в стране появились как новые выпуски «зеленых» и социальных облигаций, так и примеры коллективного и индивидуального доверительного управления активами, которые основаны на ESG-стратегиях и принципах ответственного инвестирования. А к процессу формирования рынка активно подключились Московская биржа, институты развития и государство. В России работают четыре рейтинговых агентства национального масштаба, которые прошли аккредитацию в ЦБ РФ: АКРА, «Эксперт РА», «Национальное рейтинговое агентство» (НРА) и агентство «Национальные кредитные рейтинги» (НКР), созданное медиахолдингом РБК. За это время есть первый положительный опыт, наработаны первые методологические подходы.

Россия обладает значительным научно-техническим потенциалом, но при этом инновационная деятельность характеризуется низким показателем инновационной активности. «Зеленые» финансы, заинтересованность в которых проявляет бизнес, могут стать мощным стимулом для изыскания новых возможностей роста производства, повышения качества продукции, выполнения работ, оказания услуг.

Климатическая повестка в полной мере интегрирована в «зеленую» экономику, поскольку призывает к снижению энергоемкости и технологической модернизации промышленного производства, чтобы сократить выбросы парниковых газов и таким образом противостоять климатическому кризису. Финансирование модернизационного перехода превышает возможности государственных бюджетов, в то же время институциональные инвесторы аккумулируют финансовые ресурсы, сопоставимые с госбюджетами. Необходимо изменить ситуацию, т. е. войти в категорию стран, сознательно управляющих этим процессом и использующих глобальную повестку на благо своего развития.

Предлагается воспользоваться этими возможностями для реализации проектов «зеленой» экономики в части переработки промышленных отходов.

Для этого предлагается:

1) подписать соглашение между НИФИ, УрО РАН и Правительством Свердловской области по оказанию методической поддержки по подготовке к «зеленому» финансированию промышленных проектов, прохождению ими «зеленой» валидации и верификации;

2) разработать программу «зеленого» финансирования Свердловской области «Переработка техногенных отходов – локомотив «зеленой» экономики», составить альбом «зеленых» проектов (вместе с промышленными предприятиями, образующими отходы, балансодержателями промышленных полигонов), подходящих под критерии «зеленого» финансирования;

- 3) разработать поддающиеся проверке измеримые и согласованные целевые ESG-показатели предлагаемых в программу проектов;
- 4) провести таксономию «зеленых» проектов программы;
- 5) приступить к выпуску «зеленых» облигаций пилотных проектов переработки техногенных образований и возвращению их в хозяйственный оборот;
- 6) разработать стандарт «зеленого» финансирования по промышленным отходам.

Реализация данных мер должна привести к формированию эффективно работающего, важнейшего сектора «зеленой» экономики – сферы обращения с отходами, сократить экологические риски на загрязненных территориях, снизить социальную напряженность за счет создания дополнительных рабочих мест и отчислений дополнительных налогов в бюджет, а также придать импульс развитию экономики замкнутого цикла, вернув в хозяйственный оборот ТМЦ, и значительно улучшить имидж отрасли обращения с отходами.

Список литературы

1. Climate Bonds Initiative. URL: <https://www.climatebonds.net/2021/01/record-2695bn-green-issuance-2020-late-surge-sees-pandemic-year-pip-2019-total-3bn> (дата обращения: 28.10.2021).
2. «Зеленые» финансы: процесс развития и перспективы трансформации / под общей ред. д. э. н., профессора РАН Л. С. Кабир, д. э. н., профессора М.В. Сиговой. М., СПб.: Изд-во АНО ВО «МБИ имени Анатолия Собчака», 2020. 216 с.
3. Байда А. Развитие системы «зеленого» финансирования в России. URL: <https://zen.yandex.ru/media/id/5fc74ef-88f9b8e02454648dc/razvitie-sistemy-zelenogo-finansirovaniia-v-rossii-5fe0ad0ab681cf2cac95c743> (дата обращения: 21.12.2020).
4. Аналитический центр при Правительстве Российской Федерации. URL: <https://ac.gov.ru/projects/project/dobrovolnyj-nacionalnyj-obzor-dostizhenia-celej-ustojcivogo-razvitia-10>.
5. Проект «Стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года». URL: https://economy.gov.ru/material/file/babacbb75d32d90e28d3298582d13a75/proekt_strategii.pdf (дата обращения: 28.10.2021).

Раздел 1

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СТРУКТУРЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ТВЕРДЫХ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОИЗВОДСТВ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИРОДНЫХ СУЛЬФИДОВ МЫШЬЯКА ПРИ НАГРЕВЕ

Д. О. Новиков, Е. Н. Селиванов, Л. И. Галкова, С. М. Пикалов, Г. И. Мальцев
(ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, Dm93nvk@gmail.com)

Существующие методы вывода сульфидов мышьяка из производственного цикла, хранения и обезвреживания мышьяксодержащих отходов не всегда отвечают современным требованиям по комплексности использования сырья и охране окружающей среды, что указывает на необходимость исследований, связанных с утилизацией токсичных сульфидов мышьяка [1–4]. В данной работе методом высокотемпературного рентгенофазового анализа определены термические свойства наиболее распространенных, встречающихся в природе сульфидных минералов мышьяка с целью изучения их поведения в сравнении с промышленно получаемыми побочными продуктами цветной металлургии, требующими дальнейшей утилизации. Сульфиды мышьяка As_2S_3 и As_4S_4 были выбраны в данной работе, потому что сведения о них достаточно противоречивы.

В качестве объектов исследования взяты природные сульфидные минералы мышьяка: аурипигмент Сендученского месторождения (Восточная Якутия) и реальгар китайского месторождения [5].

В режиме *in situ* на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK α -излучение, графитовый монохроматор), оборудованном высокотемпературной камерой, наблюдали динамику фазообразования образцов сульфидов в процессе нагрева. Съемку вели на воздухе при нагреве от комнатной температуры до 250 °C с шагом 50 градусов. Результаты рентгенографического анализа использованы для расчетов параметров элементарных ячеек, которые проводили с помощью программы RTP 32.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа аурипигмент содержит, %: 58,5 As; 32,8 S; 6,5 O, примеси сурьмы (1,5%) и кремния (0,45%). Дифрактограмма минерала (рис. 1) показывает отражения, типичные для сульфида мышьяка As_2S_3 . Расчеты показали, что представленный аурипигмент имеет кристаллическую решетку моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,455$ (1) Å; $b = 9,599$ (4) Å, $c = 4,245$ (9) Å; $V = 466,81$ (6) Å³, близкими к справочным. Фазовый состав минерала при температурах 25–250 °C остается практически постоянным, но при выдержке более 30 минут при 250 °C появляется фаза As_4O_6 . Снижение отношения параметров элементарной ячейки a/c и увеличение ее объема с ростом температуры (рис. 2) свидетельствуют об анизотропном расширении кристаллической решетки минерала.

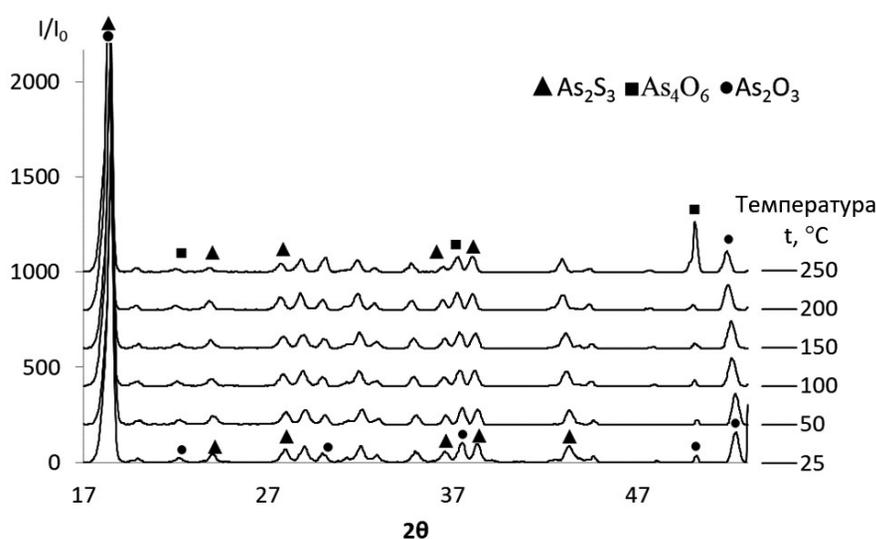


Рис. 1. Дифрактограммы образца аурипигмента при нагреве на воздухе

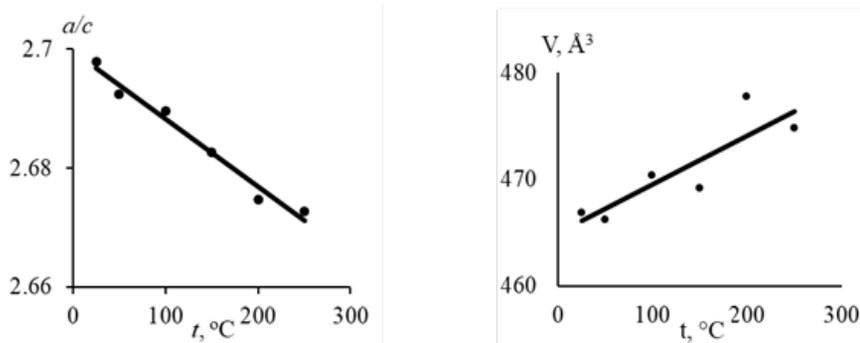


Рис. 2. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки аурипигмента при нагреве

Минерал реальгар содержит 72,6% мышьяка, 21,6% серы и 5,6% кислорода. Изоморфные примеси других элементов практически отсутствуют. Минерал представлен сульфидом мышьяка $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ и имеет кристаллическую решетку моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 9,849$ (3) Å; $b = 9,465$ (4) Å, $c = 8,912$ (8) Å; $V = 815,72$ (7) Å³.

На дифрактограмме (рис. 3) отчетливо видны изменения, связанные с окислением реальгара уже при температуре выше 150 °С. При температуре около 200 °С обнаружен сульфид мышьяка As_8S_9 , который, по данным [6], содержит дискретные ковалентно связанные молекулы $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$. Параметры элементарной ячейки As_8S_9 близки к $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ и составляют: $a = 9,601$ (9) Å; $b = 9,178$ (4) Å, $c = 9,178$ (7) Å. При дальнейшем нагреве зафиксирован фазовый переход $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ в β -модификацию, что подтверждено термическим анализом. С ростом температуры (25–250 °С) наблюдается незначительный рост отношения параметров элементарной ячейки a/c и ее объема (рис. 4).

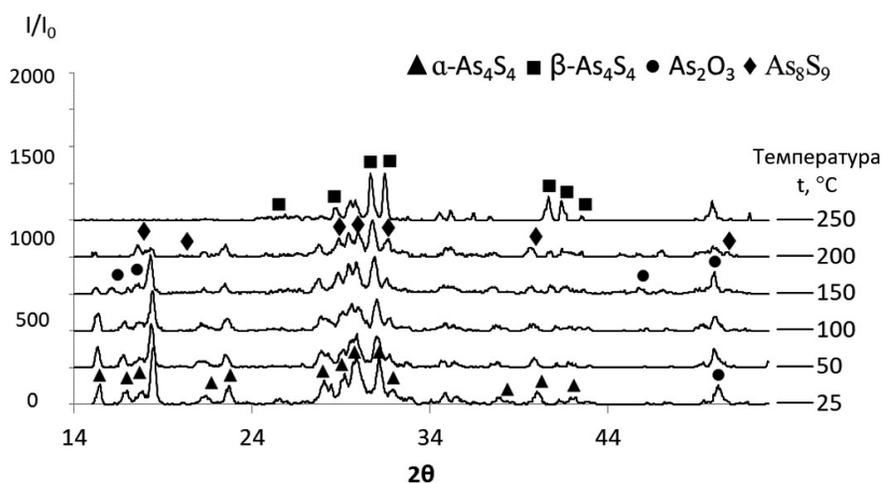


Рис. 3. Дифрактограммы реальгара при нагреве на воздухе

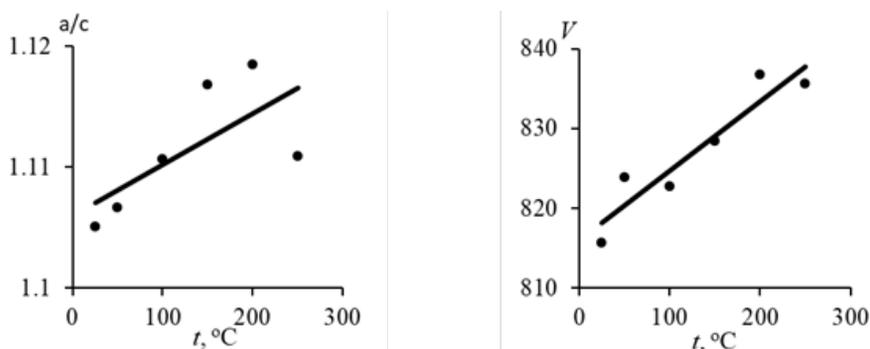


Рис. 4. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки реальгара при нагреве

Таким образом, выполненные высокотемпературные рентгенофазовые исследования сульфидных минералов мышьяка позволили уточнить изменения их фазового состава при нагреве на воздухе и рас-

считать температурные зависимости параметров элементарных ячеек. Практический вывод состоит в том, что при нагреве аурипигмента выше 250 °С и реальгара выше 150 °С образуются токсичные побочные продукты, подобные промышленным – оксиды мышьяка, сернистый газ и др.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий.

Список литературы

1. Набойченко С. С., Мамяченков С. В., Карелов С. В. Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 240 с.
2. Копылов Н. И. Проблемы мышьяксодержащих отвалов. Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2012. 182 с.
3. Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. Мышьяк. Новосибирск: Сибирский университет, 2004. 367 с.
4. Исабаев С. М., Кузгибекова Х., Зиканова Т. А., Жинова Е. В. Научные основы утилизации мышьяковистых техногенных отходов // Труды международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. С. 72–76.
5. Новиков Д. О., Селиванов Е. Н. Современные проблемы захоронения мышьяка и его соединений // Современные проблемы экологии: сб. докл. конф. Тула: Инновационные технологии, 2019. С. 76.
6. Burns P. C., Percival J. B. Alacranite, As_4S_4 : a new occurrence, new formula, and determination of the crystal structure // The Canadian Mineralogist. 2001. V. 39. № 3. P. 809–818.

УДК 666.76. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.66.41.009

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫБОРА ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗНОСОУСТОЙЧИВЫХ ОГНЕУПОРОВ

В. А. Перепелицын, К. Г. Земляной

(УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, kir77766617@yandex.ru)

В настоящее время для производства огнеупоров используется более 100 сырьевых материалов, включающих неорганические соединения – минералы, горные породы, искусственный камень, металлы и сплавы, органические вещества. При этом в сырьевом балансе доля техногенного сырья не превышает 10–15%, но в связи с ростом стоимости как самих ресурсов, так и их логистики она должна расти.

Как известно, огнеупоры представляют уникальные материалы для максимально жестких, экстремальных условий эксплуатации: воздействия сверхвысоких температур (до 6000 °С), агрессивных реагентов во всех агрегатных состояниях, термомеханических и других нагрузок.

Качество и износоустойчивость огнеупоров определяются их конструкцией, представленной функциональными связями в триаде: состав – структура – свойства. При этом общая теория износоустойчивости высокотемпературных неметаллических материалов пока не разработана, имеются лишь частные эмпирические формулы о связи некоторых свойств с износоустойчивостью [1].

В докладе предлагается нетрадиционный вариант комплексной количественной оценки относительной стойкости огнеупорных материалов на основе синергетической взаимосвязи трех главных факторов: теплофизического (температура плавления или огнеупорности), термодинамического (энергия Гиббса или атомизации) и кристаллохимического (мольный или атомный объем).

Главным источником информации для создания новых, более эффективных и совершенствования существующих огнеупоров являются сведения о механизме и кинетике износа футеровок в процессе их эксплуатации в различных тепловых агрегатах. В зависимости от физико-химической природы фазово-структурных превращений, протекающих при эксплуатации огнеупоров в различных средах и условиях, ранее нами установлены восемь видов износа [2]:

- 1) высокотемпературная химическая коррозия;
- 2) термическое скалывание;
- 3) структурное разупрочнение;

- 4) оплавление;
- 5) пиропластическая деформация;
- 6) расплавная эрозия;
- 7) газофазная сублимация и эрозия;
- 8) механическое разрушение.

Установлено, что на долю двух первых видов износа приходится в сумме 65–70% случаев выхода огнеупорных футеровок из строя [3, 4]. Как правило, в реальности происходит синхронное сочетание воздействия нескольких типов износа.

При всех видах износа определяющее значение для ресурса работы огнеупора имеют его теплофизические свойства, в первую очередь температура плавления и термический коэффициент линейного расширения (т.к. л. р.). Второй фундаментальной характеристикой является термодинамическая прочность: энергия Гиббса (ΔG_m°) для соединений с ионно-ковалентной связью в кристаллах или энергия атомизации (A_m°) для металлов и бескислородных соединений, в которых преобладает металлическая или ковалентная связь соответственно.

Анализ кинетики износа различных огнеупоров в идентичных условиях эксплуатации показал, что часто даже более тугоплавкие и термодинамически более прочные минералы имеют меньшую стойкость в сравнении с более легкоплавкими соединениями с более высокими значениями термодинамического потенциала. Оказалось, что причиной данного парадокса является кристаллохимический фактор – резко различный мольный объем соединений (V). Например, V графита – 5,3 см³/моль, а корунда – 25,6 см³/моль. Мольный объем (V) соединения равен отношению мольной массы (M) к его истинной плотности ($\rho_{ист}$):

$$V = \frac{M}{\rho_{ист}}, \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Мольный объем представляет собой важнейший универсальный кристаллохимический и термодинамический параметр простого вещества, включающий атомные массы всех элементов, входящих в его состав; радиусы атомов, ионов; расстояния между ними и тип химической связи в кристаллах. Он отражает число грамм-молекул (или грамм-атомов) в одном см³ соединения (мольная концентрация вещества).

Кристаллохимия и химическая термодинамика – родственные науки, изучающие свойства твердого вещества с позиции атомно-молекулярного строения («архитектура» кристалла) и его энергетического потенциала соответственно. Количественно эту тесную связь наук целесообразно представить в виде отношения энергии Гиббса ($-\Delta G_m^\circ$) к мольному (или атомному для элементов) объему (V):

$$E = \frac{-\Delta G_m^\circ}{V}, \text{ кДж}/\text{см}^3.$$

Величина (E) названа нами энергоплотностью – количество энергии в одном см³ вещества кристалла или стеклофазы. E – новый параметр оценки химической активности, теплофизических, механических и других свойств минералов (неорганических соединений).

Так как у всех огнеупоров главное теплофизическое свойство – температура плавления, зависящая как от их кристаллохимии, так и от термодинамической прочности, то для полной характеристики износостойкости тугоплавкого минерала (I) включим в формулу энергоплотности (E) в виде дополнительного множителя температуру плавления минерала ($T_{пл}$):

$$I = T_d = E \times T_{пл}, \text{ кДж} \cdot \text{град}/\text{см}^3.$$

Полученная термоэнергетическая константа минерала T_d , названная нами термоэнергоплотностью, характеризует плотность энергии в одном см³ кристалла с учетом его температуры плавления [6].

Материаловедческое изучение лабораторных образцов при испытаниях на расплавоустойчивость и огнеупоров после эксплуатации в промышленных плавильных, нагревательных печах и многих других тепловых агрегатах показало сильную положительную корреляционную зависимость ($R = 0,75-0,9$) между продолжительностью кампании футеровок тепловых агрегатов и величиной термоэнергоплотности огнеупорных минералов, составляющих указанные футеровки.

Относительная износостойкость некоторых огнеупорных минералов изменяется в ряду (термоэнергоплотность, (кДж×град)/см³, ×10³): графит (397,9); карбид кремния (285,3); бромелит BeO (176,1); бадделит ZrO₂ (150,1); торианит ThO₂ (146,2); периклаз (142,3); оксид гафния (140,7); корунд (125,9); оксид церия (117,8); благородная шпинель (117,6); бонит CaO×6Al₂O₃ (106,6); ларнит β-Ca₂SiO₄ (104,8); доломит (104,1); известь (94,7); муллит (91,0); форстерит (88,6); магнохромит (87,8); эсколаит Cr₂O₃ (82,5); кварц (50,7).

Наиболее высокую относительную расчетную термознергоплотность и износостойчивость имеют бескислородные соединения: графит С и карбид кремния SiC; среднюю – ZrO_2 , MgO, Al_2O_3 ; низкую – кварц, SiO_2 , что подтверждается практикой службы огнеупорных футеровок в экстремальных условиях эксплуатации.

Таким образом, одним из путей решения проблемы обеспечения огнеупорной промышленности сырьем для производства высокоизносостойких материалов и изделий может стать рециклинг современных отработанных оксидно-углеродистых огнеупоров системы MgO- Al_2O_3 - ZrO_2 -SiC-C.

Список литературы

1. Кашеев И. Д. Производство огнеупоров: учебное пособие для вузов / И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной. Санкт-Петербург: Лань, 2021. 344 с.
2. Хорошавин Л. Б. Магнезиальные огнеупоры / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 576 с.
3. Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. М.: Металлургия, 1982. 208 с.
4. Кашеев И. Д. Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кашеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. М.: Интермет Инжиниринг, 2007. 746 с.
5. Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. М.: Металлургия, 1985. 480 с.
6. Перепелицын В. А. Термодинамическая и кристаллохимическая основа совершенствования огнеупоров / В. А. Перепелицын, А. Б. Яговцев // Новые огнеупоры. 2018. №4. С. 49–50.

УДК 551.510.42. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.16.95.010

ИНФРАКРАСНЫЙ ДИСТАНЦИОННЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР ЛИДАРНОГО ТИПА ДЛЯ МОНИТОРИНГА АНТРОПОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ АТМОСФЕРЫ

В. В. Мещеринов^{1,2}, В. А. Казаков^{1,2}, И. Ш. Газизов^{1,2}, М. В. Спиридонов²

(1 – Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Москва, Россия; 2 – Институт космических исследований РАН, г. Москва, Россия)

Детектирование газовых составляющих атмосферного воздуха имеет широкий спектр применений. Одно из них связано с проведением экологического мониторинга для определения содержания различных газовых составляющих, несущих опасность для здоровья и жизни людей. Сегодня развитие методов оперативного прецизионного анализа состава атмосферного воздуха и определения концентрации опасных молекулярных примесей, проведение непрерывного экологического мониторинга – критически важные задачи для общества.

В количественном анализе газового состава атмосферы преобладает лабораторное аналитическое оборудование (например, газовые хроматографы), требующее предварительной подготовки проб, что исключает возможность получения данных в реальном времени, или фурье-спектрометры, обладающие высоким спектральным разрешением, но при этом большими габаритами и массой [1]. Приборы такого класса в большинстве случаев чувствительны к внешним воздействиям, имеют большую массу и габариты и дорогостоящи, что ограничивает возможность их широкого применения в прикладных задачах.

Среди более компактных и дешевых инструментов для детектирования газов можно выделить полупроводниковые газовые датчики и электрохимические устройства. Полупроводниковые газовые датчики могут быть чувствительными к очень низким концентрациям измеряемых газов [2], однако им свойственен временной дрейф, наличие перекрестного отклика на другие газы и зависимость чувствительности от уровня влажности и изменения температуры. Электрохимические газовые датчики обладают большей селективностью для заданного газа [3], однако они имеют ограниченный срок службы и также подвержены влиянию изменений влажности.

Другой класс газоанализаторов основан на селективном оптическом поглощении газообразной среды. Такие приборы обеспечивают быстрый отклик с постоянной времени менее секунды, минималь-

ный дрейф и высокую селективность к газу с возможностью полного отсутствия перекрестного отклика по отношению к другим газам. Измерения могут быть выполнены в режиме реального времени в активном или пассивном режиме [4].

В приложениях, связанных с мониторингом и охраной окружающей среды, непосредственный отбор газовой пробы зачастую невозможен в силу удаленности объекта, необходимости обследования значительной территории или агрессивного характера анализируемой среды. Поэтому для таких задач становятся актуальными методы дистанционного газоанализа, прежде всего активные, предполагающие подсветку объекта в заданном диапазоне и анализ рассеянного излучения.

Распространенным методом дистанционного оптического газоанализа является абсорбционная спектроскопия на основе перестраиваемых полупроводниковых лазеров [5]. Этот метод основан на использовании лазерных источников излучения с возможностью управления длиной волны. Благодаря высокому спектральному разрешению, позволяющему разрешить контур индивидуальных вращательных линий в колебательно-вращательном спектре поглощения молекулярных газов, этот принцип широко применяется в исследованиях и диагностике вещества в газообразной фазе.

Важным индикатором парникового эффекта, химических реакций с участием органических соединений и широко используемым энергоносителем является метан. Хорошую возможность поиска и наблюдения утечек природного газа или свалочного газа, более чем наполовину состоящего из метана, дает современное развитие беспилотной летательной техники. Таким образом, именно эта газовая составляющая атмосферного воздуха была выбрана в качестве целевого газа при апробации предлагаемой методики, лежащей в основе лидара для мониторинга промышленных загрязнений, подходящего для установки на беспилотный летательный аппарат (БПЛА). Возможность установки на БПЛА, в свою очередь, является важным экономическим фактором для потенциального применения устройства в целях экологического мониторинга или контроля технологических процессов, например, для обнаружения утечек из магистральных газопроводов.

Поскольку стандартная скорость перемещения БПЛА составляет 50–70 км/ч, а пространственное разрешение зондирования должно быть не хуже 10 м, для решения поставленной задачи необходима методика, допускающая частоту обработки принимаемого сигнала на уровне 10–100 кГц. При этом чувствительность такой методики должна обеспечивать определение превышения естественного фона метана на единицы – десятки процентов, при типичном содержании метана в атмосферном воздухе 1,6 ppm. Подобным требованиям соответствует методика, основанная на применении модуляционной лазерной абсорбционной спектроскопии и квадратурного детектирования рассеянного от поверхности излучения.

Предложенная методика корректно работает для изолированной спектральной линии, поэтому в качестве рабочего диапазона была выбрана линия R4 первого обертона полосы $2\nu_3$ метана на длине волны 1,651 мкм. Не имея перекрытия с линиями поглощения H_2O , эта линия может наблюдаться в условиях средней и высокой влажности. Таким образом, для реализации предложенного способа оптимальным вариантом источника лазерного излучения является полупроводниковый диодный лазер с длиной волны излучения в области 1,65 мкм. Такой лазер может быстро перестраиваться по длине волны в окрестности пика выбранной линии поглощения путем модуляции тока инжекции, причем при использовании алгоритма стабилизации частоты генерируемого излучения по реперной спектральной линии поглощения выбранного газа точность управления частотой излучения достигает $\sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Была проведена апробация методики в лабораторных условиях, для чего был создан лабораторный макет прибора. В процессе отработки предложенного подхода была определена ошибка используемой модели, которая составила 3,5%. При усреднении сигнала в течение 2 мсек, что соответствует числу усреднений $N = 100$, определялось стандартное отклонение и среднее значение сигнала, что позволило определить чувствительность лабораторного макета прибора для общего времени его работы 100 мсек – 42 ppm*m, что соответствует 26% от 160 ppm*m – фонового содержания метана 1,6 ppm на длине оптического пути 100 м [6].

Следующим этапом работы стало создание полевого прибора, удовлетворяющего требованиям к установке на БПЛА с массой полезной нагрузки от 2–3 кг (рис.). На текущий момент ведется доработка полевого прибора. Первые результаты, полученные во время испытаний полевого прибора, показывают возможность применения уже текущей версии прибора с диаметром принимающей оптики 100 мм на дистанциях до 60 м от рассеивающей излучение поверхности с чувствительностью, позволяющей детектировать фоновую концентрацию метана в атмосфере. Скорость записи в память прибора достигает 15 Гц, что при скорости движения БПЛА $\sim 70 \text{ км/ч}$ позволяет получить простран-

ственное разрешение сканирования поверхности ~1,3 м. Подробнее параметры прибора приведены в таблице.



Рис. Внешний вид первой версии полевого прибора

Таблица

Параметры прибора

Габариты, мм	275×175×85
Масса, кг	3,5
Целевой газ	CH ₄
Диапазон длин волн, нм	1645–1655
Стабилизация длины волны, нм	2·10 ⁻⁵
Время измерения, мс	50
Число усреднений	8192
Пиковая излучаемая мощность, мВт	15
Рабочий диапазон дистанций, м	5–60
Чувствительность, ppm·м	1–150
Энергопотребление, макс., Вт	30

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта №18-29-24204.

Список литературы

1. Chevallier F. et al. Global CO₂ fluxes inferred from surface air-sample measurements and from TCCON retrievals of the CO₂ total column // *Geophys. Res. Let.* 2011. V. 38. № 24. P. 1–5.
2. Williams D. Solid state gas sensors: Adam Hilger IOP, 1987. 71 p.
3. Bakker E., Telting-Diaz M. Electrochemical sensors // *Analytical chemistry*. 2002. V. 74. №. 12. P. 2781–2800.
4. Lackner M. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) in the process industries – a review // *Rev. Chem. Eng.* 2007. V. 23. №. 2. P. 65–147.
5. Eng R. S., Butler J. F., Linden K. J. Tunable diode laser spectroscopy: an invited review // *Optical Engineering*. 1980. V. 19. №6. P. 196945.
6. Meshcherinov V. V. et al. Lidar-based remote infrared gas sensor for monitoring anthropogenic pollution: a proof of concept // *Quantum Electronics*. 2020. V. 50. №. 11. P. 1055.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ФОРМ ЗОЛОТА В ПИРИТНЫХ ОГАРКАХ

Н. Б. Чинова, А. М. Ключников, Д. А. Шакиров

(ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, klyushnikov_am@umbr.ru)

Пиритные огарки – отходы, образующиеся при обжиге пиритных концентратов (FeS_2 , железного колчедана) для производства серной кислоты и химических удобрений.

В природном колчедане, кроме серы и железа, содержатся примеси песка, глины, карбонатов, сульфидов цветных металлов, соединений мышьяка, селена, серебра, золота и др. При обжиге обогащенного пиритного концентрата получают диоксид серы, который в дальнейшем перерабатывают в серную кислоту, а в качестве твердого отхода образуется пиритный огарок.

При обжиге пиритного концентрата выход огарка составляет около 70% от массы колчедана. Основное количество образующихся огарков в настоящее время складировано в хвостохранилищах (огаркохранилищах). К настоящему времени в России накоплено более 30 млн т пиритных огарков, в том числе 6,7 млн т приходится на разведанное Кировградское техногенное месторождение. Переработка велась обжигом в факельных печах.

С одной стороны, накопленные пиритные огарки создают реальную угрозу загрязнения водной и воздушной среды, с другой стороны, являются ценным источником получения черных, цветных, благородных и редких металлов, не используемым до настоящего времени ввиду отсутствия экономически выгодных технологических схем комплексной утилизации и соответствующих аппаратурных схем.

Работа посвящена изучению фазового состава огарков на примере Кировградского месторождения с целью выработки предложений для наиболее рациональной их переработки. Огарки получены обжигом колчедана при температурах 800–850 °С. Для исследований сформированы две представительные пробы, состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исходных проб пиритных огарков

Элемент	Массовая доля, %	
	Проба № 1	Проба № 2
Медь	0,15	0,16
Цинк	0,26	0,25
Диоксид кремния	14,80	12,60
Железо общее	50,60	49,90
Сера общая	1,87	2,08
Сера сульфидная	0,33	0,24
Золото, г/т	1,7	1,9
Серебро, г/т	23	20

Рациональный анализ пиритных огарков на золото проводили на материале, доизмельченном до крупности 100% –0,071 мм.

Принятая в работе схема фазового анализа предусматривает последовательное извлечение золота и серебра цианированием, далее – цианированием остатка после солянокислотной обработки и выщелачиванием царской водкой. Последующее определение золота и серебра в жидких и твердых продуктах позволяет количественно оценить следующие формы: цианируемое свободное и в сростках; связанное с кислоторастворимыми соединениями (растворимыми в соляной кислоте); заключенное в неразложившихся сульфидах; заключенное в нерудных минералах. Масса золота и серебра, заключенного в сульфидах, равна массе золота в хвостах второй стадии цианирования за вычетом золота в кварце. Параллельно осуществляли контроль содержания драгметаллов и в царсководочном растворе. Традиционно при фазовом анализе пиритных огарков вместо солянокислотной обработки применяют щелочную, с последующим определением драгметаллов, связанных с соединениями мышьяка (соединениями, растворимыми в щелочах) [1]. Однако данный прием не позволит определить драгметаллы, ассоциированные с оксидами железа. Поэтому, принимая во внимание неустойчивость твердых со-

единений мышьяка в кислой среде, было решено отказаться от щелочной обработки в пользу более универсальной солянокислотной.

Цианирование проводили при содержании твердого в пульпе 33% (Ж:Т = 2). Продолжительность цианирования составила 48 ч при начальной концентрации NaCN 2 г/л, что позволяло растворить крупное амальгамируемое золото. Хвосты после тщательной отмывки от цианида и выделения пробы для пробирного анализа (200 г) обрабатывали раствором HCl с добавлением SnCl₂, приготовленным согласно [1]. Обработку проводили при соотношении Ж:Т = 3:1 на лабораторном встряхивателе, вначале при комнатной температуре, потом с подогревом до 40–50 °С в течение 1–2 ч [1]. Остаток тщательно промывали и подвергали вторичному цианированию в режиме первого цианирования.

Хвосты цианирования обрабатывали царской водкой (3 части HCl и 1 часть HNO₃) при нагревании. После полного растворения сульфидов (определяется по отсутствию выделения окислов азота при добавлении свежих порций царской водки) содержимое колб разбавляли водой и отделяли жидкую фазу от твердой фильтрованием. Остаток многократно промывали водой, сушили и анализировали на золото. Промывные воды и фильтрат объединяли и анализировали на золото.

Схема анализа представлена на рисунке.

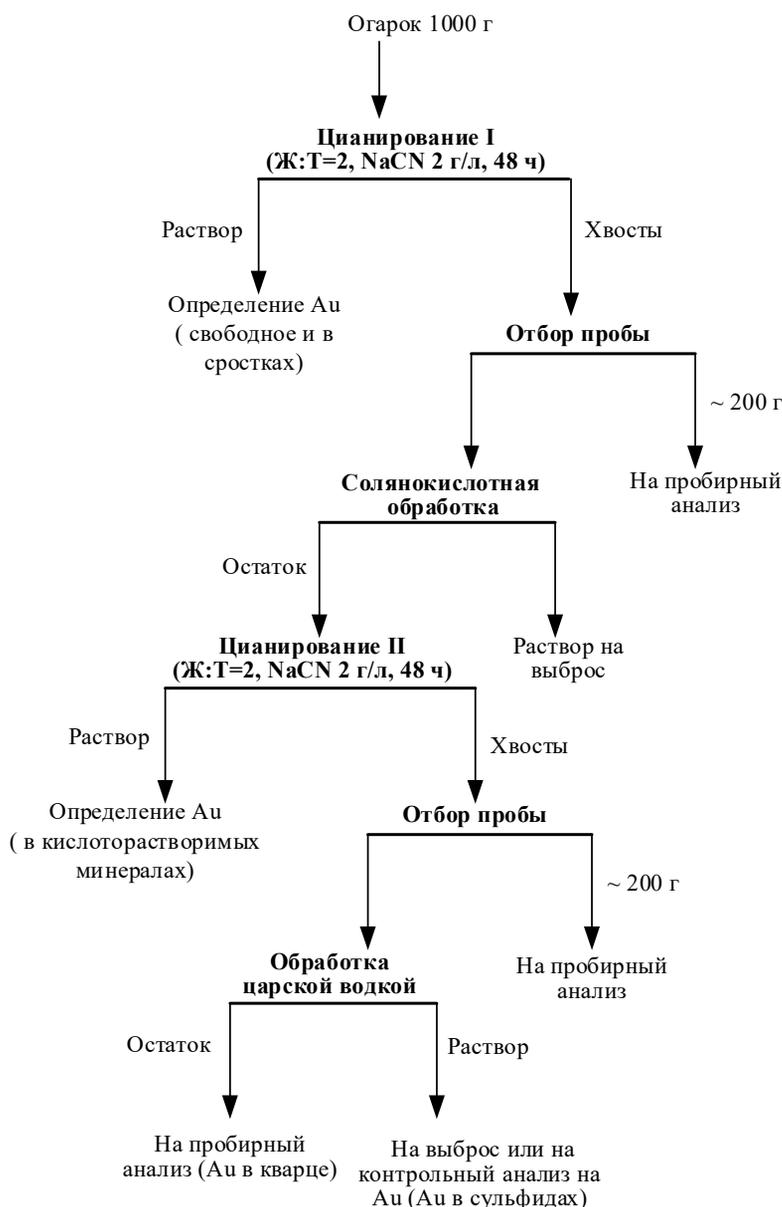


Рис. Схема рационального анализа форм золота

Результаты рационального анализа пиритных огарков на золото представлены в таблице 2.

Результаты рационального анализа пиритных огарков на золото

Форма нахождения и характер связи золота с рудными и породообразующими компонентами	Распределение			
	Проба № 1		Проба № 2	
	г/т	%	г/т	%
В сростках (извлекаемое цианированием)	1,31	77,24	1,49	78,43
Золото в минералах, растворимых в соляной кислоте (заключенное в оксидах железа, соединениях мышьяка)	0,19	11,03	0,20	10,46
Золото, тонковкрапленное в неразложившиеся сульфиды (пирит, халькопирит, арсенопирит и др.)	0,04	2,07	<0,02	0
Золото, тонковкрапленное в породообразующие минералы (кварц, полевой шпат)	0,16	9,66	0,21	11,11
Итого	1,7	100,00	1,9	100,00

Результаты, представленные в таблице 2, свидетельствуют, что пробы легко цианируются: при крупности измельчения 100% класса –0,071 мм прямым цианированием извлекается 77–78% золота (также извлекается до 32% серебра). В неразложившихся сульфидах золото практически отсутствует (соответствует отвальному содержанию).

В цианистый раствор медь практически не переходит, что указывает на глубокое окисление меди при обжиге с образованием ферритов меди, а также на полное выгорание пирита. Промышленную отработку пиритных огарков рационально проводить на основе метода цианирования с извлечением золота и серебра (после оптимизации режима цианирования).

Список литературы

1. Зеленов В. И. Методика исследования золотосодержащих руд. М.: Недра, 1989. 302 с.

УДК 661.888:66.094.2. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.30.18.012

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ БЕДНОГО ТАНТАЛОВОГО КОНЦЕНТРАТА ОРЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

К. В. Пикулин, Р. И. Гуляева, С. Н. Агафонов, Л. Ю. Удоева, С. Н. Тюшняков
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pikulin.imet@gmail.com)

Орловское собственно танталовое месторождение принадлежит к Орловско-Спокойнинскому рудному узлу, приуроченному к Хангилайскому гранитному массиву [1]. Природный тип руд данного месторождения – микролит-танталит-колумбитовый. Основным способом обогащения таких руд является гравитационное разделение на концентрационных столах с доизмельчением и последующей мокрой отсадкой хвостов и промпродуктов. Получаемый коллективный черновой (бедный) концентрат содержит 2–4% колумбит-танталита. Доводка такого концентрата до кондиционного (до 30% Ta₂O₅) представляет собой сложный комплекс операций, включающий флотацию, электромагнитную и электростатическую сепарацию, флотогравитацию и химическую обработку продуктов обогащения [2]. Значительные потери ценных компонентов на каждом из этапов доводки приводят к относительно невысокому сквозному извлечению в концентрат тантала и ниобия (40–60%). В связи с этим представляется целесообразным поиск более эффективных путей обогащения бедного редкометалльного сырья, например, методами пирометаллургии. Концентрирования целевых металлов в сплав можно добиться металлотермическим восстановлением некондиционных продуктов обогащения полиметаллических руд.

Целью настоящей работы является получение тантал-ниобий-содержащих сплавов из бедного концентрата Орловского месторождения путем алюминотермического восстановления металлов.

В качестве объекта исследования взят бедный танталовый концентрат Орловского месторождения. Согласно данным химического анализа, проведенного методом эмиссионной спектроскопии с индук-

тивно-связанной плазмой, концентрат содержал, масс. %: 1,24 Ta; 1,12 Nb; 24,2 Si; 2,31 Fe; 0,02 Sn; 0,79 Mn; 15,02 Al; 0,38 W; 1,6 Ca; 2,61 Na.

Рентгеноспектральным микроанализом (рис. 1) уточнен минеральный состав исследуемого концентрата. Согласно данным локального зондирования, ниобий и тантал в основном представлены колумбитом (36–48% Nb, 9–23% Ta) и танталитом (33–47% Ta, 12–25% Nb) – минералами с общей формулой $(Mn,Fe)(Ta,Nb,Ti)_2O_6$, крупность частиц которых варьируется от 30 до 300 мкм. В составе концентрата встречаются редкие частицы воджинита $(Ta,Nb,Ti,Sn,Mn,Fe)_2O_4$. Основную площадь шлифа занимают нерудные минералы – алюмосиликаты, представленные топазом $Al_2(SiO_4)[F,OH]_2$ (31% Al, 18% Si, 13% F), альбитом $Na[AlSi_3O_8]$ (29–34% Si, 9–10% Al, 8–9% Na), ортоклазом $K[AlSi_3O_8]$ (32% Si, 9% Al, 13% K), а также лейцитом $KAlSi_2O_6$ (19% Al, 25% Si, 9% K). Частицы железомарганцевого алюмосиликата, содержащие, %: 19 Mn, 13 Fe, 18 Si, 11 Al, отнесены к альмандину $(Fe,Mn)_3Al_2(SiO_4)_3$. Кремний, помимо ассоциированного в минералы, встречается и в виде кварца SiO_2 . В поле шлифа обнаружены фрагменты флюорита CaF_2 , сфалерита ZnS и гематита Fe_2O_3 . Редкоземельные металлы сосредоточены в монаците $(Y,Gd,Dy,Er,Yb)PO_4$, содержащем, %: 19 Y, 14 Dy, 13 Yb, 9 Er, 2 Gd и 14 P.

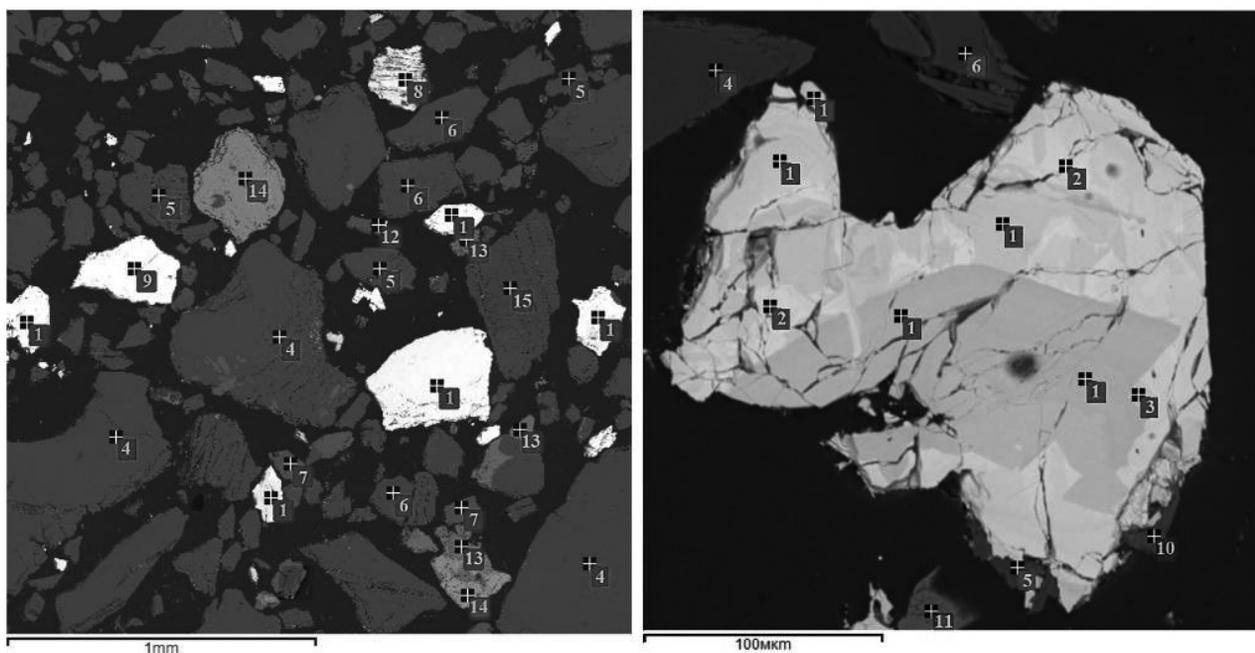


Рис. 1. Микроструктура бедного Орловского концентрата и точки локального зондирования минералов:
 1 – колумбит; 2 – танталит; 3 – воджинит; 4 – топаз; 5 – альбит; 6 – кварц;
 7 – ортоклаз; 8 – монацит; 9 – касситерит; 10 – лейцит; 11 – альмандин; 12 – сфалерит;
 13 – флюорит; 14 – гематит; 15 – силикат алюминия

Лабораторные эксперименты по восстановлению металлов из концентрата вели в печи сопротивления с углеграфитовым нагревателем. В качестве восстановителя использовали алюминий марки АПЖ (96% Al) в количестве 8,5% от массы концентрата, что составляло 170% от стехиометрически необходимого по реакциям (1)–(5):



В качестве флюса использовали CaO (30%), а для повышения термичности шихты добавляли Fe_2O_3 (9%), который в процессе плавки восстанавливался до металла и играл роль коллектора редких элементов. Температуру процесса поддерживали на уровне 1700 °С, продолжительность выдержки – 20 мин.

В результате опытов получили легко отделяемый от шлака металлический сплав, содержащий, масс. %: 54,0 Fe; 6,2 Ta; 5,5 Nb; 17,0 Si; 2,4 Mn; 0,2 Al; 1,1 W. Выход сплава – 12,7% от массы концентрата.

Степень извлечения тантала и ниобия из концентрата в сплав составила 87,1 и 92,8% соответственно. По результатам гидростатического взвешивания плотность полученного сплава равна 7,0 г/см³. Полученный сплав имеет температуру плавления 1150 °С, близкую к плавлению эвтектики Fe₃Si+Fe₂Si в области диаграммы с 18 масс. % Si [3]. Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа (рис. 2, а), матрица сплава действительно представлена силицидом железа (до 80 об. %), содержащим ~85% Fe и ~15% Si. Ниобий и тантал сосредоточены в двух структурных составляющих: в твердых растворах на основе Nb_{0,44-0,75}Ta_{0,56-0,25} с растворенными в них Ti (0,3–5,6%) и Fe (1,8–2,4%) со средним размером частиц 6–60 мкм и в твердом растворе на основе силицида железа Fe₂(Nb,Ta,W)Si с крупностью частиц от 2 до 70 мкм, состав которого аналогичен сплаву Гейслера [4]. Доля твердого раствора Nb_{0,44-0,75}Ta_{0,56-0,25} и силицидной фазы, содержащей редкие металлы, составляет 7 и 12 об. % полученного сплава соответственно. Самые мелкие частицы (2–8 мкм) силицидных фаз имеют фосфорсодержащие (до 8,4% P) включения состава Fe_{2,2}(Nb,Ta,W)_{1,4}P_{0,9}Si.

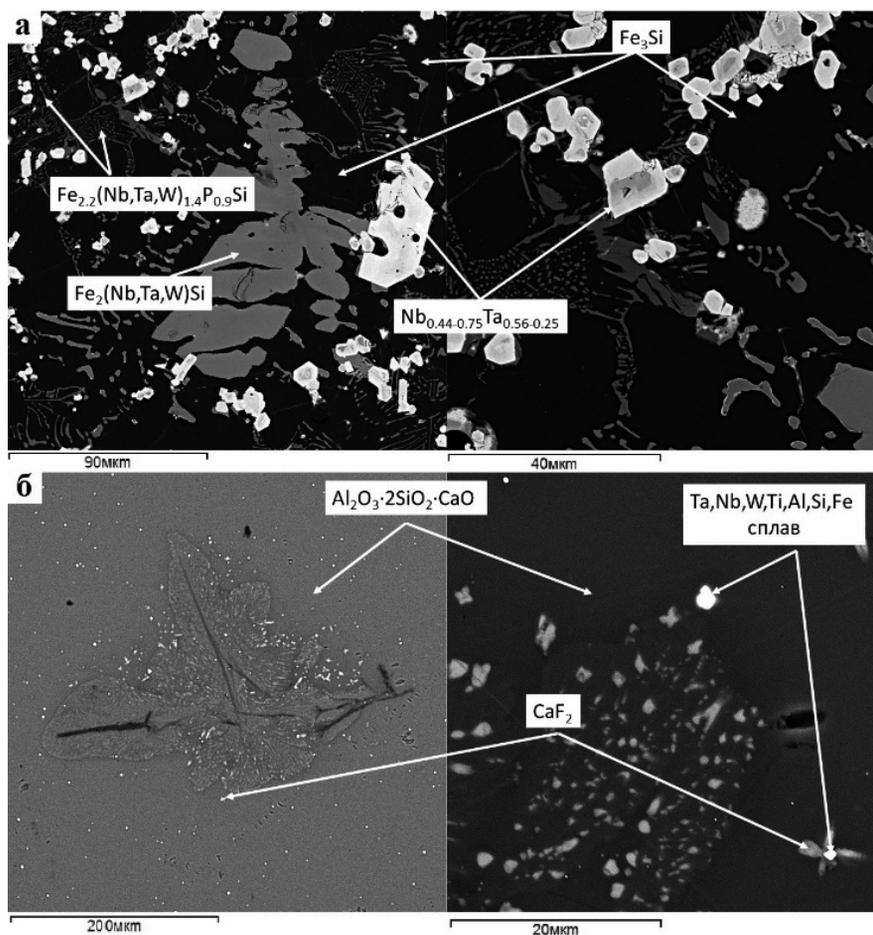


Рис. 2. Микроструктура сплава (а) и шлака (б), полученных при алюминотермическом восстановлении металлов из бедного Орловского концентрата

Полученный в результате алюминотермического восстановления концентрата шлак (масс. %: 17,1 Al; 15,0 Si; 15,3 Ca; 6,4 F; 0,1 Fe; 0,88 Ta; 0,04 Nb и 0,04 Sn) представляет собой (рис. 2, б) алюмосиликат кальция Al₂O₃·2SiO₂·CaO, часть кислорода в котором замещена фтором (3–6%). Как известно [5], даже небольшие содержания фтора в шлаке снижают его вязкость, что положительно влияет на технологический процесс. В поле шлифа шлака также обнаружены частицы CaF₂ размером от 1 до 7 мкм. В шлаке выявлены мелкие (1–2 мкм) металлические включения с непостоянным химическим составом, в которых содержание Nb и Ta меняется в широком интервале от 12 до 40% и от 9 до 80% соответственно.

В целом значения коэффициентов распределения ценных металлов между сплавом и шлаком составили: 71 для Ta, 135 – Nb, 53 – Sn, 1,1 – Si, что указывает на достаточно высокую степень пирометаллургического обогащения бедного концентрата с переводом редких металлов и олова в сплав на основе железа.

Таким образом, методом алюминотермического восстановления металлов из бедного Орловского концентрата получен сплав, содержащий ниобий и тантал, степень извлечения которых составила около 93 и 87% соответственно. Тугоплавкие редкие металлы, входящие в состав исходного концентрата (Nb, Ta, W, Ti), представлены как в виде твердого раствора (Nb,Ta,W,Ti)_{ss}, так и в виде силицидов – Fe₂(Nb,Ta,W)Si и Fe_{2,2}(Nb,Ta,W)_{1,4}P_{0,9}Si. Для дальнейшей селекции металлов, содержащихся в сплаве, предполагается использовать методы гидрометаллургической переработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 182924051 мк с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Список литературы

1. Гребенников А. М. Орловское танталовое месторождение // Месторождения Забайкалья / под ред. Н. П. Лаврова. М.: Геоинформмаркет, 1995. Кн. 2. С. 96–107.
2. Польшин С. И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. М.: Недра, 1987. 428 с.
3. Банных О. А., Будберг П. Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Metallurgia. 1986. 440 с.
4. Ghosh S. Insights into the half-metallicity in Heusler compounds with 3d and 4d transition metal elements. India, Assam: Indian Institute of Technology Guwahati, 2019. 138 p.
5. Васютинский Н. А. Metallurgical slags. Киев: Техника, 1990. 152 с.

УДК 669.2:669.054.8. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.57.17.013

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХСТАДИЙНОГО СПОСОБА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗАПАДНОАФРИКАНСКИХ БОКСИТОВ

А. С. Тужилин, Б. Г. Балмаев, Т. Н. Ветчинкина, Ю. В. Заблоцкая

(Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, dkdm@mail.ru)

В настоящее время для получения глинозема на некоторых европейских заводах используются западноафриканские бокситы, которые перерабатываются в основном в автоклавных установках по способу Байера [1, 2].

ИМЕТ РАН предлагает использовать двухстадийный способ выщелачивания бокситов, при котором дорогостоящий и энергозатратный передел, каким является автоклавное выщелачивание, может быть заменен на выщелачивание при атмосферных условиях.

Были изучены химический и минералогический составы одной из представительных проб западноафриканского боксита (табл. 1, 2).

Из таблицы 2 следует, что основным минералом является гиббсит Al(OH)₃, с ним связано подавляющее количество Al₂O₃ (47,8%). Вторым минералом, содержащим алюминий, является каолинит, с которым связано 1,7% Al₂O₃. Других алюминийсодержащих минералов в представленных пробах нет. Железо содержится в пяти минералах: гётит FeOOH, гематит Fe₂O₃, марганцевый сидерит (Fe,Mn)CO₃, псевдорутит Fe₂O₃·3TiO₂ и ильменит FeTiO₃. Основное количество его связано с гётитом (11,7%) и с гематитом – 1,4%. Титан присутствует в псевдорутите (2,0%) и в ильмените (1,1%). Кремний связан с наибольшим количеством кварца (1%) и с каолинитом (2%).

Нами предлагается два варианта выщелачивания западноафриканского боксита: по первому проводят выщелачивание около 100 °С, а затем пульпу после подогрева в контактных подогревателях направляют на автоклавное выщелачивание. Второй вариант в отличие от первого предусматривает отделение от алюминатного раствора шлама первой стадии и выщелачивание его свежим обратным раствором в автоклавах. Обедненные алюминатные растворы поступают на декомпозицию. За основу принят второй вариант, так как он позволяет после разделения жидкой и твердой фаз направлять основное количество алюминатного раствора на процесс декомпозиции и тем самым сократить материальные потоки,

поступающие на вторую автоклавную стадию выщелачивания, а следовательно, сократить необходимое количество автоклавов.

Таблица 1

Химический состав западноафриканского боксита

№	Определяемые соединения	Химический состав, %
1	Al ₂ O ₃	49,95
2	Fe ₂ O ₃	14,06
3	SiO ₂	4,12
4	TiO ₂	1,25
5	V ₂ O ₅	0,03
6	CaO	0,49
7	Cr ₂ O ₃	0,08
8	MgO	0,2
9	MnO ₂	0,3
10	Ga ₂ O ₃	<0,01
11	Sc ₂ O ₃	<0,01
12	PbO	≤0,05
13	п. п. п.	28,8
14	H ₂ O	0,72

Таблица 2

Минералогический состав западноафриканского боксита

Минералы	Химический состав, %							
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	CO ₂	п. п. п.	Сумма, %
гиббсит Al ₂ O ₃	47,8						26,7	74,5
кварц SiO ₂			1,0					1,0
гематит Fe ₂ O ₃		1,4						1,4
гётит FeOОН		11,7					1,3	13,0
ильменит FeTiO ₃		0,3		0,8				1,1
псевдорутит Fe ₂ O ₃ ·3TiO ₂		0,8		1,2				2,0
Мп-сидерит (Fe,Мп)CO ₃		0,5			0,7	1,1		2,3
Каолинит Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](ОН) ₈	1,7		2,0				1,0	4,7
ИТОГО	49,5	14,7	3,0	2,0	0,7	1,1	29,0	100

Первая стадия выщелачивания при атмосферных условиях сначала проводилась нами при 105 °С в течение 45 мин. щелочным раствором концентрацией 174,07 г/л Na₂O_к, 22,66 Na₂O_{карб} из расчета получения алюминатного раствора с каустическим модулем α_к = 1,31–1,33. Однако извлечение Al₂O₃ достигло лишь 75%. Поэтому для увеличения извлечения Al₂O₃ из боксита при атмосферных условиях были изменены условия выщелачивания – концентрация щелочного раствора поднята до 230 г/л Na₂O_к из расчета получения α_к = 1,45, температура увеличена с 105 °С до 110 °С, а время выщелачивания с 45 до 60 мин. При этих условиях был получен алюминатный раствор состава: 160,27 г/л Na₂O_к, 32,2 Na₂O_{карб} и 183,78 г/л Al₂O₃ с α_к = 1,43 с извлечением Al₂O₃ в раствор до 81,0%, а по шламу 80,75%. Выход красного шлама составил 0,35 тонны на тонну боксита. Выщелачивание бокситов при тех же условиях, но обратным раствором состава, г/л: 230 Na₂O_к, 28 Na₂O_{карб} и 121 Al₂O₃ с α_к = 3,12 привело к получению алюминатного раствора состава, г/л: 159,54 Na₂O_к, 30 Na₂O_{карб}, 181 Al₂O₃ с α_к = 1,45 при извлечении Al₂O₃ в раствор до 79%. Выход шлама составил 0,365 т на одну тонну боксита.

При проведении опытов по двухстадийному способу в пульпу после выщелачивания боксита при атмосферных условиях обратным раствором для интенсификации процесса отстаивания вводили флокулянт Floram ALP 95SH (Франция) в количестве 0,01–0,02 г/л. Отстаивание пульпы продолжалось 1,0–1,5 часа. Затем осветленную часть декантировали, сгущенную часть пульпы фильтровали, а красный шлам в количестве 300 г с обратным раствором объемом 480 мл заливали в реактор автоклавной

установки. Продолжительность нагрева до заданной температуры достигала 35–40 мин. После установления температуры, равной 205 °С, выщелачивание продолжалось в течение 60 мин. под давлением. После этого реактор охлаждали, пульпу переливали в стакан, перемешивали с флокулянтom Floрам ALP 95SH и отстаивали. Осветленную часть и красный шлам после промывки анализировали. При выщелачивании бокситов в атмосферных условиях извлечение Al_2O_3 из бокситов составило около 80%, а после автоклавного выщелачивания оно возросло до 91%. Были получены алюминатные растворы состава, г/л: 163,0 Na_2O_k , 33,83 $Na_2O_{карб}$, 174,46 г/л Al_2O_3 с $\alpha_k = 1,52$. Выход вторичного шлама после автоклавного выщелачивания составил 0,81 т на тонну красного шлама, полученного после атмосферного выщелачивания. Химический анализ шламов, полученных при двухстадийном выщелачивании бокситов, приведен в таблице 3.

Таблица 3

Химический анализ шламов, полученных при двухстадийном выщелачивании

№ п/п	Химический состав, %							
	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Na_2O	CaO	п.п.п.	Σ
1	48,53	18,43	8,63	2,88	5,65	4,12	11,75	99,99
2	53,79	17,61	7,46	2,49	4,87	3,57	10,18	99,98

На основании химического и рентгенофазового анализов был определен нормативный состав шлама, полученного на первой стадии выщелачивания при 110 °С (табл. 4). Видно, что он состоит из тех же фаз, что и шламы, полученные при автоклавном выщелачивании при 145–150 °С. Шламы, полученные после второй стадии выщелачивания в автоклавах при 205 °С, имели нормативный состав (табл. 5), отличительной особенностью которого является отсутствие гетита. Железо присутствует только в виде гематита. Алюминий связан с гидроалюмосиликатом натрия и гидроалюминатом кальция.

Таблица 4

Минералогический состав шлама, полученного после первой стадии выщелачивания

Фазы	Химический состав, %							
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	Na_2O	CaO	п.п.п.	Σ
Гиббсит	8,94						4,73	13,67
ГАСН-цеолит	5,49		5,39		3,34		3,87	18,09
ГАСН-ОН-содалит	2,72		3,24		2,31		0,17	8,44
Гётит		15,13					1,7	16,83
Гематит		33,40						33,40
Перовскит $CaO \cdot TiO_2$				2,88		2,02		4,90
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	1,28					2,10	1,28	4,66

Таблица 5

Минералогический состав шлама, полученного после второй стадии выщелачивания

Фазы	Химический состав, %							
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	Na_2O	CaO	п.п.п.	Σ
ГАСН-цеолит	4,75		4,66		2,88		3,35	15,64
ГАСН-ОН-содалит	2,35		2,80		2,00		0,37	7,52
Гематит		53,79						53,79
Перовскит $CaO \cdot TiO_2$						1,74		4,23
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	1,11			2,49		1,83	1,49	4,43
Рентгеноаморфный гидроксид алюминия	9,4						4,97	14,37

Таким образом, исследованный нами двухстадийный способ выщелачивания бокситов может существенно снизить нагрузку на автоклавы, перерабатывая примерно только 1/3 всего потока. Окончательная оценка целесообразности перехода на двухстадийное выщелачивание может быть сделана лишь после детальной проработки всех технико-экономических показателей, включая уменьшение расхода тепло-

энергии и количества автоклавов, а также учитывая увеличение расходов на дополнительное разделение жидкой и твердой фаз после атмосферного выщелачивания.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00328-21-00.

Список литературы

1. Лайнер А. И., Еремин Н. И., Лайнер Ю. А., Певзнер Н. З. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978. 344 с.
2. Иванов А. И., Насекан Ю. П., Иванова Л. П. Технология производства глинозема. Запорожье, 2005. 261 с.

УДК 669.018.162.2. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.68.37.014

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТА СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ

*Т. Н. Ветчинкина, Б. Г. Балмаев, А. С. Тужилин
(ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия, tvetchinkina@yandex.ru)*

При разработке хлорной технологии получения алюминия важно использовать активный глинозем по отношению к хлору. Промышленный глинозем, содержащий более 25–30% масс. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, отличается низкой реакционной способностью и, следовательно, непригоден для производства хлорида алюминия [1, 2]. Выполнены исследования с целью определения условий получения оксида алюминия, отвечающего требованиям хлорной технологии производства алюминия. Изучены свойства и структурные превращения оксида алюминия, полученного прокалкой кристаллогидрата сульфата алюминия марки «х. ч.» и черного глинозема, выделенного кислотной переработкой минеральной части углистой породы серной кислотой, с содержанием основных примесей, в %: 1,0–4,0 Fe_2O_3 и до 1,0 SiO_2 . Исходный материал для исследований прокаливался в среде аргона от 100 до 1100 °С с шагом в 100 °С в течение 2 часов. Продукты прокалики изучали методом РФА и в иммерсионных жидкостях на поляризационном микроскопе определяли их показатель преломления n . Рентгенограммы образцов сравнивали с эталонными, полученными из Института катализа СО РАН. Анализ показателей преломления продуктов термического разложения кристаллогидрата сульфата алюминия показал, что наблюдается общая тенденция их увеличения с ростом температуры и продолжается до появления более устойчивой модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 1).

Таблица 1

Показатели преломления (n) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры термической обработки

n	Модификация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	t , °С
1,50–1,53	γ_{I}	600–700
1,53–1,55	γ_{II}	600–1000
1,55–1,56	γ_{III}	
1,56–1,61	γ_{IV}	800–1000
$\geq 1,61$	γ_{V}	900–1000

Сульфат алюминия не образует в «чистом» виде область существования аморфной фазы. При температурах 200–400 °С с оптически аморфным веществом присутствует сульфат алюминия состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; при 400–800 °С – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot a\text{H}_2\text{O}$, где $a < 5$. Таким образом, вместе с кристаллической фазой, имеющей $n = 1,50\text{--}1,64$, присутствует менее 10% аморфной фазы. При 700 °С начинает формироваться анизотропное вещество с $n = 1,5\text{--}1,56$, наблюдается образование зональных кристаллов, каждая зона которых отличается друг от друга по показателям преломления и оптическим эффектам. Под микроскопом наблюдаются зерна, имеющие не менее трех модификаций: γ_{I} -, γ_{II} -, γ_{III} - Al_2O_3 с постепенным увеличением n от 1,5 до 1,56 (табл. 1). При 900–1000 °С наблюдается резкое возрастание

верхней границы n до 1,655, что соответствует образованию двух новых модификаций глинозема γ_{IV} -, γ_V - Al_2O_3 , представляющих оптически изотропные и анизотропные зерна. Для эталона γ - Al_2O_3 значения $n = 1,627$ – $1,71$ [3, 4]. В нашем случае γ_{IV} -, γ_V - Al_2O_3 имеют значения $n = 1,56$ – $1,60$ и $1,64$ соответственно. В интервале температур 900 – 1000 °C начинает появляться фаза с показателями преломления $n = 1,63$ – $1,645$, что ниже данных, приводимых для α - Al_2O_3 , в [3], где $n = 1,72$ – $1,775$. Выше 1000 °C фазовый состав глинозема главным образом представлен α - Al_2O_3 с $n = 1,63$ – $1,69$ и γ - Al_2O_3 с $n = 1,6$ – $1,63$.

Рентгенофазовый анализ соответствующих образцов показал, что до 800 °C сохраняется $Al_2(SO_4)_3 \cdot aH_2O$. Кроме того, в интервале 200 – 700 °C также наблюдается рентгеноаморфное вещество, наличие которого также подтверждено кристаллооптическим анализом. При общем характере дифрактограмм от 800 до 1100 °C имеются отличия от стандартного γ - Al_2O_3 в виде мелких дополнительных рефлексов. Выше 900 °C появляются четкие узкие пики α - Al_2O_3 с межплоскостным расстоянием, соответствующим эталонным образцам [3]. Однако при общем близком характере рентгенограмм по оптическим эффектам можно выделить несколько полиморфных модификаций одного и того же оксида алюминия. Так, для γ - Al_2O_3 определили пять полиморфных модификаций (табл. 2), имеющих характерные рефлексы.

Таблица 2

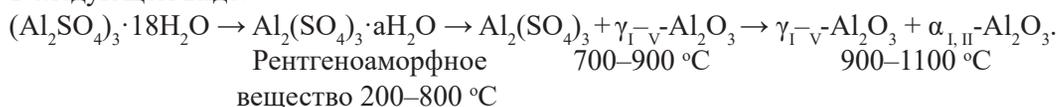
Межплоскостные расстояния полиморфных модификаций γ - Al_2O_3

Модификации γ - Al_2O_3	d, Å
γ_I	2,52; 2,37; 2,34; 1,96; 1,39
γ_{II}	2,52; 2,37; 1,96; 1,52; 1,39
γ_{III}	3,12; 3,02; 2,84; 2,39; 1,97; 1,73; 1,39
γ_{IV}	3,49; 2,82; 2,55; 2,08; 1,73; 1,60; 1,51; 1,39
γ_V	2,96; 2,37; 2,28; 1,98; 1,39

Эталонная γ - Al_2O_3 имеет рефлексы с межплоскостными расстояниями, Å: 2,43; 2,27–2,28; 1,98–1,99; 1,39–1,40.

При 900 – 1000 °C появляются четкие рефлексы α - Al_2O_3 , соответствующие стандартному оксиду алюминия, Å: 3,47; 2,54; 2,08; 1,74; 1,60; 1,40; 1,37 [3]. Но при этом имеется несколько дополнительных четких рефлексов, не указанных в справочниках, Å: 2,38; 1,96; 1,54; 1,51; 1,39; 1,27; 1,23. В связи с этим можно предположить существование полиморфных модификаций α_I -, α_{II} - Al_2O_3 , для которых показатели преломления значительно ниже справочных данных: $n = 1,63$ – $1,66$ – $1,70$.

На термограмме $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ наблюдаются три эндотермических эффекта при 150 , 300 и 900 °C, из них первый и второй обусловлены удалением адсорбированной и кристаллизационной воды. И только выше 825 °C наблюдается третий пик, отражающий интенсивное разложение $Al_2(SO_4)_3$ с образованием высокодисперсного γ - Al_2O_3 . Таким образом, по результатам РФА и кристаллооптического анализа схема разложения сульфата алюминия при термообработке его до 1100 °C может быть представлена в следующем виде:



Процесс хлорирования глинозема проходит в присутствии восстановителя. Для изучения влияния на структурные изменения Al_2O_3 , выделенного после разложения х. ч. кристаллогидрата сульфата алюминия, и чернового глинозема, полученного обогащением серной кислотой минеральной части углистой породы, были исследованы образцы, содержащие 30% масс. нефтяного кокса и 70% масс. Al_2O_3 . Термообработка их проводилась при 800 °C в течение 1 часа в нейтральной среде. По данным кристаллооптического анализа образцов отмечается значительное уменьшение диапазона показателей преломления и снижение величины их значений (табл. 3) по сравнению с термообработанными при этой же температуре, но без восстановителя.

В общем виде морфологию термического разложения сульфата алюминия можно представить в виде трех этапов. Первый заключается в диспергации структурных групп оксида алюминия и продолжается до 500 – 600 °C. Крупные кристаллы исходной соли в процессе подъема температуры начинают распадаться на мелкие зерна, в пределах которых находятся небольшие по размеру тонкодисперс-

ные структурные группы. Показатели преломления имеют устойчивые узкие пределы, указывающие на изотропность структурных групп. Второй этап связан с интеграцией (укрупнением) структурных групп оксида алюминия в пределах отдельных зерен, который продолжается до появления самой устойчивой модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. По нашим данным, не наблюдается четких границ полиморфного перехода. Появление новых структур Al_2O_3 происходит в пределах «старых» более низкотемпературных модификаций. В результате этого процесса в одном температурном интервале наблюдается оптикой и четко фиксируется рентгеном не менее двух-трех разных модификаций оксида алюминия, расположенных как в виде отдельных зерен, так и в виде нескольких концентрически расположенных зон в пределах одного зерна. Встречается и мозаичное расположение разных структурных групп в границах зерна. На этом этапе образуется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который имеет пять разновидностей с показателями преломления, лежащими в интервале от 1,50 до 1,65. Третий этап – это сегрегация (обособление) структурных групп Al_2O_3 , протекающая непрерывно, начиная с 600–700 °С. Внутри зерен оксида алюминия на этом этапе появляются более мелкие зерна другой фазы. С увеличением температуры они растут и наконец обособляются в отдельную фазу. Происходит переход метастабильных структур в стабильные.

Таблица 3

Диапазоны значений показателей преломления для Al_2O_3 , выделенного из чернового и марки х. ч. кристаллогидратов сульфата алюминия

Исходная соль алюминия	Диапазоны значений n образцов Al_2O_3		
	химически чистых без углерода	химически чистых с углеродом	черновых с углеродом
$(\text{Al}_2\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1,500–1,645	1,500–1,560	1,500–1,540

Хлорирование оксида алюминия является гетерогенным химическим процессом, и кинетика взаимодействия зависит от величины поверхности твердого вещества. Максимальное значение удельной поверхности Al_2O_3 , полученного прокалкой сульфата алюминия, составляет 450 м²/г при температуре 800 °С. Разложение безводной соли сульфата алюминия при высоких температурах создает условия для формирования рыхлой, хорошо развитой поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наличие примесей железа в оксиде алюминия и термообработка его перед хлорированием в присутствии нефтяного кокса оказывают ингибирующее действие на процесс формирования высокотемпературных модификаций. Таким образом, изучена морфология термического разложения исследуемых кристаллогидратов сульфата алюминия, которая представлена тремя последовательно протекающими этапами: диспергации, интеграции и сегрегации.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00328-21-00.

Список литературы

1. Головных Е. В., Григорьев В. Г., Черных А. А. и др. Предпосылки роста производства алюминия в России // Материалы междунар. конф. «Стратегия развития минерально-сырьевого комплекса в XXI веке». М.: Изд-во РУДН, 2004. С. 170–172.
2. Сизяков В. М. Проблемы развития производства глинозема в России // Сб. тез. докл. II Междунар. конф. «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы». М., 2006. С. 97–98.
3. Винчел А. Н., Винчел Г. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 221 с.
4. Калинина А. М. О превращении синтетического каолинита при нагревании // Тр. совещания по алюминию. Химия и технология глинозема. Ереван, 1960. С. 63–80.

NECESSARY CONDITION FOR THE APPEARANCE OF CHEMICAL SYNERGISM

Igor Povar, Oxana Spinu

(Institute of Chemistry, Chisinau, Republic of Moldova, ipovar@yahoo.ca)

НЕОБХОДИМОЕ УСЛОВИЕ ПОЯВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СИНЕРГИЗМА

Игорь Повар, Оксана Спыну

(Институт химии, г. Кишинёв, Республика Молдова, ipovar@yahoo.ca)

Показано, что для всех химических процессов, используемых в различных физико-химических методах анализа и исследований и в различных областях применения, общей чертой явления химического синергизма является образование смешанного комплекса. Сформулировано следующее правило: образование смешанных комплексов является необходимым, но не достаточным условием для объяснения возникновения химического синергизма. Статья предназначена прежде всего для того, чтобы сосредоточить внимание, описать и охарактеризовать эту общую черту как подходящий инструмент для поиска и разработки новых синергетических эффектов с необходимыми свойствами для различных химических процессов. Предварительное знание этой общей особенности дает возможность более глубокого понимания этого явления и поиска цели или прогнозирования требуемых или заранее запланированных синергетических эффектов. Последующие исследования химического синергизма с целью прогнозирования этого явления должны быть сосредоточены на поиске достаточных условий для синергических систем, в которых образование смешанного соединения хорошо известно, и их сравнении с другими несинергетическими аналогичными по составу системами, в которых образуется смешанное соединение. Чтобы объяснить отсутствие синергизма в системах, в которых происходит образование смешанного соединения, необходимы дополнительные знания из других наук, изучающих структуру и реакционную способность химических веществ.

Nowadays, synergism in chemical systems is extensively used for different fields of applications as catalysis, fluid transportation, pharmaceutical industry, or separation science. The term “*synergism*” originates from the Greek: *syn* = *together, with*, and *ergo* = *work*, which means *cooperation, assistance, complicity*. This term was first encountered in Greek writings around 415 BC. It has since been used in theology, medicine, pharmacology, pedagogy, physics and other disciplines. In chemistry the terms “*synergism*” or “*synergistic effect*” have been used for almost a century.

The variety of physical factors and chemical agents used makes it necessary to study the general laws of the manifestation of synergy. It is well known that the maximum effect of the combined action of two agents is achieved with their simultaneous action. An increase in the time interval between the applications of these agents leads to a decrease or even the absence of a synergistic effect. The classics of the theory of chemical equilibrium have already in the last century found out for themselves that the formation of mixed complexes is an indispensable condition for the appearance of synergy. However, since then, the attention of researchers has been focused on the external conditions for the manifestation of synergistic effects, neglecting this necessary condition.

In this paper the common feature for *all* synergistic chemical processes has been elucidated. Frequently this common feature does not come to light, being “*hidden*” and thus the phenomenon of synergism is explained in various ways, depending on investigated chemical processes and their peculiarities, namely the chemical structures of the involved reagents, their mechanism, kinetics, energetics, etc. The authors have proved for all chemical processes used in various physicochemical methods of analysis and research and different fields of applications, that the common feature of the phenomenon of synergism is the formation of a *mixed complex*. The paper intends to focus attention, describe and characterize this common feature as a suitable tool for search and design of new synergistic effects with required properties for different chemical processes. A prior knowledge of this common feature gives the possibility of a deeper understanding of this phenomenon and of target search or prediction of required or pre-planned synergistic effects.

From the bibliographic analysis of the synergistic effect detected in several fields, in many cases the necessary condition of its appearance as a result of the combination of two or more substances was tried to be

explained by other phenomena than the formation of a mixed compound. The examination of the current papers demonstrates the existence of an optimal ratio of active agents to achieve maximum synergistic interaction with their simultaneous use, under the conditions of the formation of a mixed compound / mixed complex / activated complex.

The authors have explained the synergistic effect from the point of view of chemical thermodynamics and the necessary condition for its appearance has been identified.

In the work [1] a first attempt to reveal the common feature for all synergistic chemical processes, where the nature of the synergic effect of the total buffer action of heterogeneous mixtures was made. It was established that the mixture of acids and bases show generally a cumulative effect, but in the case of interaction of distributed species in the organic phase, it manifests a synergic effect, namely the buffer action is amplified. For instance, authors found that the formation of *mixed complex* in the benzene (organic phase), *HAHB*, from the hexanoic acid *HA* and decanoic acid *HB*, distributed in both phases, aqueous solution and benzene, amplifies the total buffer action [1]. The maximum buffer capacity was found to be exactly at the peak of formation of the mixed complex. This idea is supported as well by the authors [2], who assumed for the solvent extraction processes that synergistic effect could be mainly attributed to the formation of mixed metallic complexes with the participation of all extractant molecules. Solvent extraction chemistry is certainly an area endowed with a strong synergistic imprint. The solvent extraction society generates a significant amount of data, but not all research is done with a crucial understanding of the synergistic phenomenon.

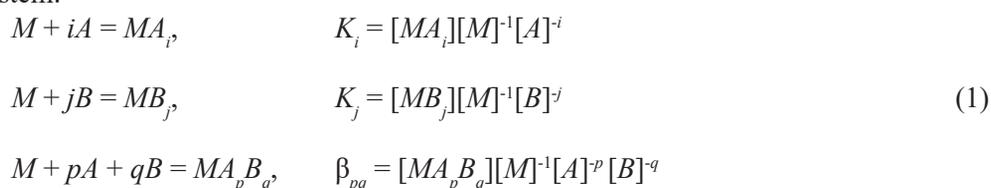
In metallurgy it was found that with the formation of heteroligand complexes of precious metals the rate of their dissolution noticeably increased. Consequently, the process of formation of heteroligand complexes has been used for oxidative dissolution of gold [3, 4].

The continuous discharge of heavy metals and other toxic substances into the aquatic environment creates an urgent need for research aimed at studying the interactive effects of these pollutants on aquatic biota. The ability to predict the toxicity of a mixture for specific organisms, final criteria and exposure conditions is currently limited. Metals mixtures may act synergistically, causing different levels of toxicity. Despite more than fifty years of toxicity testing of metal mixtures in the aquatic environment, it is still necessary to understand how metals interact in mixtures and to predict their toxicity more accurately than is currently done [5]. Metals can influence each other's toxic effects and the combined toxicity cannot be accurately predicted without proper consideration of mixture interactions [6]. Competition between metals can lead to synergistic, antagonistic or additive interactions, depending on the concentration and type of the metals involved. Thus, a major concern for the environment must be those interactions that lead to synergies. Essentially, when mixing chemicals, complex chemical transformations occur, leading to the appearance of other, more active compounds or complexes that increase the general physical or physicochemical property.

The main idea developed in this paper is following: the necessary condition for the appearance of the synergistic effect, but not always sufficient, is the interaction of two or more substances with the formation of a mixed compound. Many reactions are known to form a mixed compound, which are not accompanied by a recorded synergistic effect. Given that the phenomenon of synergism is manifested by the variation of a certain quantity that can be recorded, in some cases the lack of synergistic effect can be explained by the lack of measurement of this quantity. Consequently, the formation of a mixed compound is a necessary condition for the appearance of the synergistic effect, but it is not always a sufficient condition.

The synergistic effect is manifested by the variation of a quantity of a physical nature (e.g., physical solubility), physicochemical (solubility determined by chemical reactions) or chemical (buffer action, chemical reactivity, catalysis).

In general, a "synergistic" effect may take place when two reagents (ligands), *A* and *B*, which do not react with each other and which separately form with metal ion *M* complexes MA_i and MB_j can together form a mixed complex MA_pB_q . If *A* and *B* react with one another, then associated equilibria must be sufficiently well known that the free concentration of *A* and *B* can be determined. So, there are the following equilibria in the considered synergistic system:



The mass balance equations for this system have the form:

$$\begin{aligned}
 C_M^0 &= [M] + [MA_i] + [MA_p B_q] = [M](1 + K_i[A]^i + \beta_{pq}[A]^p[B]^q) \\
 C_A^0 &= [A] + i[MA_i] + p[MA_p B_q] = [A](1 + iK_i[M][A]^{i-1} + p\beta_{pq}[M][A]^{p-1}[B]^q) \\
 C_b^0 &= [B] + j[MB_j] + q[MA_p B_q] = [B](1 + jK_j[M][B]^{j-1} + q\beta_{pq}[M][A]^p[B]^{q-1})
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

So, if the initial (analytical) concentrations of all components C_i^0 and the equilibrium constants (1) are known, there is a system (2) of three equations with 3 unknown parameters ($[M]$, $[A]$ and $[B]$), which can be easily calculated.

As a result, it was possible to formulate the following rule: the formation of mixed complexes is a necessary, but not sufficient condition to explain the occurrence of the chemical synergism. This phenomenon may be triggered as well by the potential interfacial processes at play if the system is to move toward large aggregate and microemulsion formation, structural features, entropic term etc. Consequently, the formation of a mixed complex does not whatsoever cause chemical synergism, while it is an indispensable condition for its appearance. What comes from this? To prove the synergistic effect, it is necessary to measure a certain physicochemical or physical quantity, which proves the superiority of the non-additivity phenomenon over a simple summation of the properties of individual components. In other words, the theory of chemical equilibrium cannot serve as a basis for predicting synergy, but it can be post-proof of this phenomenon. The knowledge and the application of the ideas and general patterns of synergy described can be useful for specialists using the simultaneous action of various agents to optimize combined technological schemes. It was also concluded that the overall universal pattern of the manifestation of synergy is its dependence on the intensity of the agents used.

In general, any chemical interaction, depending on the conditions of its implementation, is governed at least by one of three main thermodynamic parameters: the concentration ratios of chemical agents in the reaction mixture (e.g. chemical composition of the system) and/or operating temperature and/or pressure. From the above, any researcher in the field of chemical equilibrium and chemical thermodynamics understands that the chemical synergy, that is due to the chemical equilibria, depends on these three basic thermodynamic parameters. With other words, the synergism recorded as a result of the combined effects of at least two connected reactions is observed only at certain values of temperature and pressure, and in the case of a chemical composition, only at a definite ratio of the concentrations of the components of the reaction mixture. The existence of universal patterns of synergy indicates the need to develop a new paradigm and theoretical concept of chemical synergy, which should take into account the identified patterns.

Subsequent research on chemical synergism in order to predict this phenomenon should focus on finding sufficient conditions for synergistic systems, in which the formation of the mixed compound is well known and their comparison with other non-synergistic analogous systems, in which a mixed compound is formed. To explain the lack of synergism in the systems where the formation of the mixed compound takes place, additional knowledge is needed from other sciences, which studies the structure and reactivity of chemicals.

References

1. Povar I., Spinu O. Acid-Base Buffer Properties of Heterogeneous Multicomponent Extraction Systems // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2015. V. 33 (2). P. 196–209.
2. Zhang F., Dai J., Wang A., Wu W. Investigation of the synergistic extraction behavior between cerium (III) and two acidic organophosphorus extractants using FT-IR, NMR and mass spectrometry // Inorganica Chimica Acta. 2017. V. 466. P. 333–342.
3. Povar I., Ubaldini S., Spinu O., Lupascu T. Thermodynamic analysis of the copper (I) homogeneous and heterogeneous speciation in ammonium thiosulfate leaching systems // Canadian Journal of Chemistry. 2019. V. 97 (9). P. 651–658.
4. Starovoitov A. V., Chursanov Yu. V., Lutsik V. I., Krasilnikova Yu. A. Influence of the formation of mixed-ligand complexes on the kinetics of gold dissolution // Bulletin of Tver State University. Series: Chemistry. 2018. № 1. P. 66–73.
5. Meyer J. S., Farley K. J., Garman E. R. Metal mixtures modeling evaluation project: 1. Background // Environmental Toxicology and Chemistry. 2015. V. 34 (4). P. 726–740.
6. Cremazy A. et al. Using the biotic ligand model framework to investigate binary metal interactions on the uptake of Ag, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in the freshwater snail *Lymnaea stagnalis* // Sci. Total Environ. 2019. V. 647. P. 1611–1625.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРНОГО ШЛАМА

Е. А. Горшинева, И. Н. Пягай, К. М. Грай, А. А. Шайдулина, Э. Ю. Георгиева

(Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, s180464@stud.spmi.ru)

На сегодняшний день на установках по дегидрированию изобутана используется хромовый катализатор марок ИМ-2201 и КДМ. Катализатор представляет собой микросферы оксида алюминия с нанесенным трехвалентным хромом [1]. В процессе эксплуатации и регенерации катализатор разрушается с образованием частиц от 1 до 10 мкм. Мелкая фракция разрушенного катализатора уносится из реактора с продуктами реакции. После отделения в скруббере образуется обводненный катализаторный шлам, который на данный момент направляется на спецполигоны [2]. За годы работы накопились сотни тонн катализаторного шлама, что приводит к необходимости исследования состава данного шлама и разработки технологии по его утилизации. Данная работа была посвящена изучению состояния хрома (Cr^{+3} и Cr^{+6}) в жидкой и твердой фазе катализаторного шлама.

Сегодня существует большое количество методов количественного определения ионов хрома, которые подразделяются на химические и физико-химические [3]. В работе было проведено измерение концентрации ионов хрома в образцах жидкой части катализаторного шлама. Предварительно были проведены исследования контрольных растворов различных концентраций фотометрическим (с применением 1,5-дифенилкарбазида) [4], титриметрическим с индикатором ферроином [5, 6] и йодометрическим методами определения содержания $\text{Cr}(\text{VI})$. По их результатам было выявлено, что при концентрации порядка 10 мг/дм^3 наиболее эффективен фотометрический метод исследования по ГОСТ 31956-2012, а для растворов с концентрацией более 25 мг/дм^3 целесообразно применять титрование с ферроином и йодометрический метод.

При исследовании маточных растворов после фильтрации и отделения отработанного катализатора путем рентгенофлуоресцентной спектроскопии было выявлено, что содержание примесных элементов, таких как хлор и железо, в получаемых концентрациях не мешает дальнейшему анализу и не требует специальной пробоподготовки. По результатам анализа трехвалентный хром в жидкой фазе шлама отсутствовал, содержание шестивалентного хрома по трем анализам с расхождением менее 7% составило порядка 1 г/дм^3 .

Исследование твердой фазы проводилось при помощи рентгенофлуоресцентного анализа. По результатам морфологических исследований можно сделать вывод, что она представляла собой мелкодисперсный порошок с наличием аморфизированных агломератов от 0,5 до 20 мкм. Рентгеноструктурный анализ показал, что в образце присутствует высокая доля аморфной фазы, а кристаллические фазы представлены в виде смеси альфа- и дельта-оксида алюминия, а также грубодисперсных кристаллитов твердого раствора $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Элементный состав в пересчете на оксиды составлял до 64% масс. алюминия, до 10% масс. кремния, до 21,2% масс. хромосодержащих соединений, а также не более 4,1% масс. примесных элементов (железо, калий, кальций, марганец и цирконий).

Сложность идентификации наличия трехвалентного и шестивалентного хрома на поверхности твердой фазы катализаторного шлама приводит к необходимости переводить всю твердую фазу в раствор и проводить все последующие операции с раствором.

Список литературы

1. Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования изобутана в кипящем слое / Н. А. Пахомов, О. А. Парахин, Е. И. Немыкина, В. В. Данилевич, М. П. Чернов, В. А. Печериченко // Катализ в промышленности. 2012. №3. С. 65–75.
2. Янтилина Д. Р. Промышленные технологии восстановления соединений шестивалентного хрома // Башкирский химический журнал. 2006. Т. 13. №2. С. 116–118.
3. Лаврухина А. К. Аналитическая химия хрома / А. К. Лаврухина, Л. В. Юкина. М.: Наука, 1979. 218 с.
4. ГОСТ 31956-2012. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 42 с.
5. Исследование процессов очистки хромосодержащих гальванических стоков комбинацией реагентного и флотационного методов / В. В. Озерянская, И. С. Рыбалкина, Н. Л. Филипенко, В. А. Медведева // Вестник ДГТУ. 2011. Т. 11, №. 8–2. С. 1385–1389.
6. ПНД Ф 14.1:2:3.100-97. Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МАРДЖАНБУЛАКСКОГО ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОГО ЦЕХА

(МАРЖОНБУЛОҚ ОЛТИН АЖРАТИБ ОЛИШ ЦЕХИНИНГ ТЕХНОГЕН
ЧИҚИНДИЛАРИНИ ТЕХНОЛОГИК ТАДҚИҚ ҚИЛИШ)

(TECHNOLOGICAL RESEARCH OF MAN-GENERAL WASTE
OF MARJANBULAK GOLD EXTRACTING PLANT)

Э. Ю. Жабборов, Д. Ш. Алимов

(ГУ «Институт минеральных ресурсов», г. Ташкент, Республика Узбекистан,
jabborovergash92@gmail.com)

Аннотация. В статье представлены результаты анализа вещественного состава технологической пробы, полученной из техногенных отходов в Марджанбулакском золотоизвлекательном цехе. Вещественный состав образцов отходов изучался с помощью спектрального, химического, рационального, оптико-эмиссионного спектрального, минералогического, гранулометрического и других видов анализов. Основные промышленные компоненты образца – золото и серебро. По результатам лабораторных исследований, содержание золота в отходах МЗИЦ составляет 0,61 у. е., серебра – 11,61 у. е.

Мақолада Маржонбулоқ олтин саралаш цехи техноген чиқиндилардан олинган технологик намунани моддий таркибини таҳлил қилиш натижалари келтирилган. Чиқиндилардан олинган намуналарнинг моддий таркиби спектрал, кимёвий, рационал, оптик-эмиссион спектрал, минералогик, гранулометрик ва бошқа турдаги таҳлиллар ёрдамида ўрганилди. Намунанинг асосий саноатбон компонентлари олтин ва қумуш ҳисобланади. Бажарилган лаборатория таҳлиллари натижаларига кўра МОСЦ чиқиндиси таркибида олтин миқдори 0,61 ш. б ни ва қумуш миқдори 11,61 ш. б ни ташкил этади.

The article presents the results of the analysis of the material composition of a technological sample obtained from industrial waste at the Marjanbulak gold recovery plant. The material composition of the waste samples was studied using spectral, chemical, rational, optical emission spectral, mineralogical, particle size distribution and other types of analyzes. The main industrial components of the sample are gold and silver. According to the results of laboratory studies, the content of gold in the waste of MGEF is 0,61 conventional units, silver – 11,61 conventional units.

Ключевые слова: техногенные отходы, хвосты, проба, элемент, металл, минерал, компонент, золото, серебро, содержание, анализ, спектральный, полный химический, оптико-эмиссионный спектральный, рациональный, минералогический, гранулометрический состав, измельчаемость, цианирование.

Калит сўзлар: техноген чиқиндилар, намуна, элемент, метал, минерал, компонент, олтин, қумуш, миқдор, таҳлил, спектрал, тўлиқ кимёвий, оптик-эмиссион спектрал, рационал, минералогик, гранулометрик таркиб, янчилиш, цианидлаш.

Key words: industrial waste, tailings, sample, element, metal, mineral, component, gold, silver, content, analysis, spectral, full chemical, optical emission spectral, rational, mineralogical, particle size distribution, grindability, cyanidation.

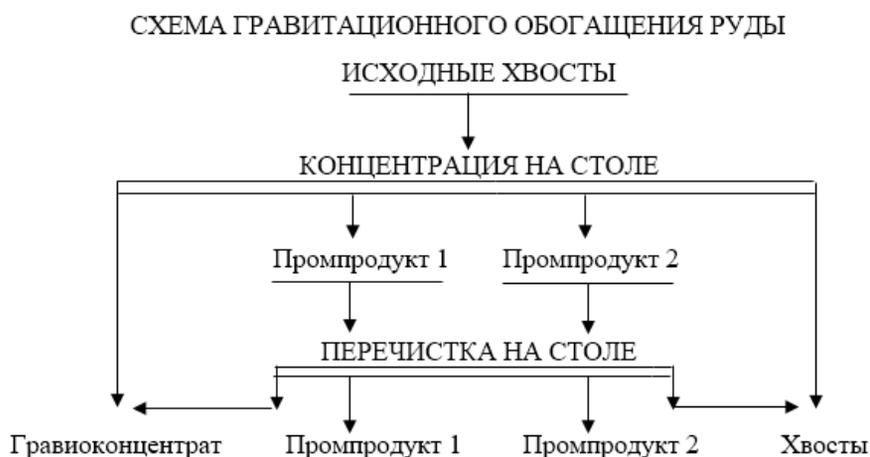
Технологические исследования по изучению обогатимости технологической пробы хвостов МЗИЦ проводились с применением методов гравитации (концентрационный стол и центробежный концентратор) и флотации. Форма нахождения благородных металлов в продуктах обогащения изучалась с помощью рационального анализа.

Гравитационное обогащение на концентрационном столе хвостов МЗИЦ. Гравитационное обогащение хвостов проводилось на лабораторном концентрационном столе марки 30КС. Гравитационное

обогащение проводилось для выделения относительно крупных частиц самородного золота и сульфидов из исходных хвостов в гравииоконцентрат. Опыты проводились при исходной крупности хвостов по схеме, изображенной на рисунке.

Режим работы стола:

- частота качаний 110 ходов в мин.;
- амплитуда качаний 8–9 мм;
- поперечный наклон деки 18–20 мм/м;
- расход смывной воды 4,5 л/мин.;
- навеска пробы 20–30 кг.



Результаты обогащения хвостов на концентрационном столе приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты гравитационного обогащения хвостов на концентрационном столе

Продукты обогащения	Выход, %	Содержание, г/т		Извлечение, %	
		Au	Ag	Au	Ag
Гравиоконцентрат	1,0	16,3	48,15	27,0	4,2
Промпродукт 1	1,5	2,85	51,4	7,0	6,6
Промпродукт 2	45,3	0,4	9,62	29,8	37,6
Хвосты	52,2	0,42	11,48	36,1	51,6
Исходные хвосты	100	0,61	11,61	100	100

При обогащении пробы на концентрационном столе получен гравиоконцентрат, содержащий 16,3 г/т золота и 48,15 г/т серебра при извлечении благородных металлов 27% и 4,2% соответственно. Хвосты гравитации подвергались флотационному обогащению с целью извлечения остаточных благородных металлов из хвостов концентрационного стола.

Результаты рационального анализа продуктов гравитационного обогащения приведены в таблицах 2, 3.

Таблица 2

Результаты рационального анализа гравиоконцентрата на золото и серебро

Форма нахождения золота, серебра и характер их связи с рудными компонентами	Распределение металлов			
	Au		Ag	
	г/т	%	г/т	%
Золото и серебро самородное, в сростках с другими минералами: хлориды, сульфаты, простые сульфиды серебра (цианируемые)	8,76	53,74	31,84	63,47
Золото и серебро, связанные с минералами и химическими соединениями сурьмы и мышьяка (кроме арсенопирита и соединений пятивалентной сурьмы; сульфосоли серебра, пираргирит, прустит и др.) (цианируемые после NaOH-обработки)	0,00	0,00	2,69	5,36
Золото и серебро, связанные с кислоторастворимыми минералами, оксидами, гидроксидами и карбонатами железа и марганца (цианируемые после HCl-обработки)	1,09	6,70	3,07	6,13
Золото и серебро, тонковкрапленные в сульфидах (пирите и арсенопирите) (цианируемые после HNO ₃ -обработки)	4,63	28,42	8,84	17,63
Золото и серебро в кварце, алюмосиликатах и др. кислотонерастворимых минералах	1,82	11,14	3,72	7,41
Итого:	16,3	100	50,16	100

По результатам рационального анализа гравииоконцентрата установлено распределение золота и серебра и характер их связи с рудными компонентами:

- свободное цианируемое: золото – 53,74%, серебро – 63,47%;
- связанное с минералами и химическими соединениями сурьмы и мышьяка: золото – 0%, серебро – 5,36%;
- связанное с карбонатами, гидроксидами железа и марганца: золото – 6,7%, серебро – 6,13%;
- связанное с сульфидами (пирит, арсенопирит): золото – 28,42%, серебро – 17,63%;
- находящееся в кварце, алюмосиликатах и других кислотонерастворимых минералах (не извлекаемое): золото – 11,14%, серебро – 7,41%.

Таблица 3

Результаты рационального анализа хвостов гравитации на золото и серебро

Форма нахождения золота, серебра и характер их связи с рудными компонентами	Распределение металлов			
	Au		Ag	
	г/т	%	г/т	%
Золото и серебро самородное, в сростках с другими минералами: хлориды, сульфаты, простые сульфиды серебра (цианируемые)	0,12	27,61	3,60	32,33
Золото и серебро, связанные с минералами и химическими соединениями сурьмы и мышьяка (кроме арсенопирита и соединений пятивалентной сурьмы; сульфосоли серебра, пираргирит, прустит и др.) (цианируемые после NaOH-обработки)	0,00	0,00	0,01	0,12
Золото и серебро, связанные с кислоторастворимыми минералами, оксидами, гидроксидами и карбонатами железа и марганца (цианируемые после HCl-обработки)	0,06	13,17	1,70	15,25
Золото и серебро, тонковкрапленные в сульфидах (пирите и арсенопирите) (цианируемые после HNO ₃ -обработки)	0,12	26,21	2,40	21,58
Золото и серебро в кварце, алюмосиликатах и др. кислотонерастворимых минералах	0,15	33,01	3,42	30,72
Итого:	0,45	100	11,13	100

Как видно из приведенных данных в таблице 3, содержание цианируемого свободного золота в пробе хвостов гравитации составляет 27,61% и серебра 32,33%; с минералами и химическими соединениями сурьмы и мышьяка связано 0,12% серебра; с карбонатами, гидроксидами железа и марганца связано 13,17% золота, 15,25% серебра; с сульфидами (пирит, арсенопирит) связано 26,21% золота и 21,58% серебра; 33,01% золота и 30,72% серебра находится в кварце, алюмосиликатах и других кислотонерастворимых минералах.

Список литературы

1. Зеленов В. И. Методика исследования золотосодержащих руд. М.: Недра, 1978. 301 с.
2. Абрамов А. А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. Т. II. Технология обогащения полезных ископаемых. М., 2004. 510 с.
3. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. М.: Недра, 1984. 383 с.
4. Барченков В. В. Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд. М.: Металлургия, 1982. 128 с.
5. Хабиров В. В., Забельский В. К., Воробьев А. Е. Прогрессивные технологии добычи и переработки золотосодержащего сырья. М.: Недра, 1994. 272 с.

СОСТАВ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ОТРАБОТАННОГО ЛЕВИХИНСКОГО МЕДНОКОЛЧЕДАНОГО РУДНИКА

Л. С. Рыбникова¹, П. А. Рыбников²

(ИГД УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, luserib@mail.ru)

Геоэкологическую обстановку в районе Левихинского рудника определяют несколько объектов: затопленные карьеры, зона сосредоточенной разгрузки шахтных вод (техногенный водоем в провале), отвалы, подотвальные воды, пруд-осветлитель, сброс с пруда в р. Левиху, разгрузка поверхностных и подземных вод в р. Тагил с площади водосбора [1, 2].

Основным участком выхода подземных вод на поверхность с апреля 2007 года является провал (зона обрушения) в районе шахты Левиха-II, где в результате сосредоточенной разгрузки подземных вод сформировался техногенный водоем глубиной до 37 м объемом около 76 тыс. м³. Шахтные воды из провала перекачиваются на станцию нейтрализации. Расход откачки варьирует от 15 л/с в межень до 30 л/с в паводок (в среднегодовом разрезе около 20 л/с (в 2 раза меньше величины шахтного водоотлива при отработке)).

На территории Левихинского рудного поля расположено 11 отвалов общей площадью 0,3 км² объемом 1,7 млн м³. Самый большой из них (объемом 1,5 млн м³) находится в южной части возле шахты Левиха-XII. Отвалы сложены пустыми вмещающими породами, содержащими вкрапленные сульфиды, и вскрышными породами, представленными рыхлыми покровными отложениями из карьеров. Среднегодовой расход подотвальных вод составляет 1,1–1,3 л/с.

Для снижения экологической нагрузки на гидросферу и предотвращения поступления неочищенных кислых вод в водотоки на отработанном Левихинском руднике организован сбор шахтных и подотвальных вод, их нейтрализация известковым молоком, отстаивание в пруду-осветлителе, повторная нейтрализация при сбросе из пруда. Применяемая в настоящее время система достаточно эффективна для удаления алюминия и железа (95–98%), для марганца и сульфатов степень очистки не более 43–45% [3].

Аналогичные проблемы проявляются на большинстве отработанных месторождений, содержащих сульфидную минерализацию [4]. Для очистки кислых вод применяется, как правило, комбинированная система очистки, включающая активные и пассивные методы [5].

Согласно паспорту гидротехнического сооружения, общий объем пруда-осветлителя составляет 3,2 млн м³, при этом полезный объем к настоящему времени не более 1,1 млн м³. Проектное накопление осадка при влажности 98% составляет ~92 тыс. м³/год, соответственно, полезная емкость пруда-осветлителя может быть исчерпана в ближайшие годы.

Для обоснования мероприятий по минимизации негативного влияния на окружающую среду в районе отработанного Левихинского рудника ИГД УрО РАН по заданию Министерства природных ресурсов Свердловской области выполняет оценку современного гидрогеоэкологического состояния компонентов окружающей среды.

Для оценки состава техногенных отходов в ходе работ были отобраны 12 проб пород из отвала и 6 проб из пруда-осветлителя.

Образцы для проведения анализа минералогического и химического состава были отправлены в Сектор наноминералогии и Центр коллективного пользования уникальным научным оборудованием Пермского государственного национального исследовательского университета.

Целью работы было:

- 1) изучение гранулометрического состава рыхлых отвалов и ила пруда-осветлителя методами ситового отсева и лазерной дифракции частиц;
- 2) определение минерального состава отвалов и ила пруда-осветлителя методом рентгеноструктурного анализа;
- 3) определение химического состава отвалов, ила и воды пруда-осветлителя рентгенофлуоресцентным и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами.

По данным гранулометрического анализа, во всех пробах с рыхлым материалом отвала содержится большое количество щебня (20–60%), состоящего из обломков пород размером более 10 мм, и по-

вышенное содержание алеврито-глинистого материала (до 30%). Рыхлый материал из отвала наряду с крупными обломками представлен в пробах 2, 4, 6, 7 и 8.

С учетом того, что значительную роль в поглощении многих токсичных элементов играет тонкодисперсная часть отвалов, изучен гранулометрический состав глинисто-алевритовой части по дробной размерной шкале. Результаты свидетельствуют об одномодальном распределении этих частиц по крупности с отчетливо выраженной модой в узкоразмерных классах 12,5–16,0 мкм для проб 4, 6, 7 и 20,0–25,0 мкм – для проб 2 и 8.

Пробы из отвалов весьма разнообразны по минеральному составу (рис., а). Пробы 1 и 9 существенно отличаются от других проб. Проба 1 имеет глинисто-сульфатно-карбонатный состав, а проба 9 – кварцево-сульфидный. Остальные пробы состоят преимущественно из кварца, полевых шпатов и глинистых минералов в разных пропорциях. Во всех пробах (кроме пробы 9) зафиксировано присутствие хлорсодержащих солей (сильвина и карналлита), сульфатов (бассанита и гипса). Наибольшее количество глинистых минералов 68,8% и минералов солей 10,1% отмечается в составе пробы 12. Сульфиды представлены пиритом и отмечены также во всех образцах, кроме проб 8 и 12. В пробах 1–4, 9 и 12 присутствуют рентгеноаморфные минералы (такие как лимонит и прочие).

Особенностями химического состава проб отвалов рудника являются повышенная железистость и сернистость, обусловленная высокими содержаниями гидроксидов железа, сульфатов и нередко пирита (рис., б).

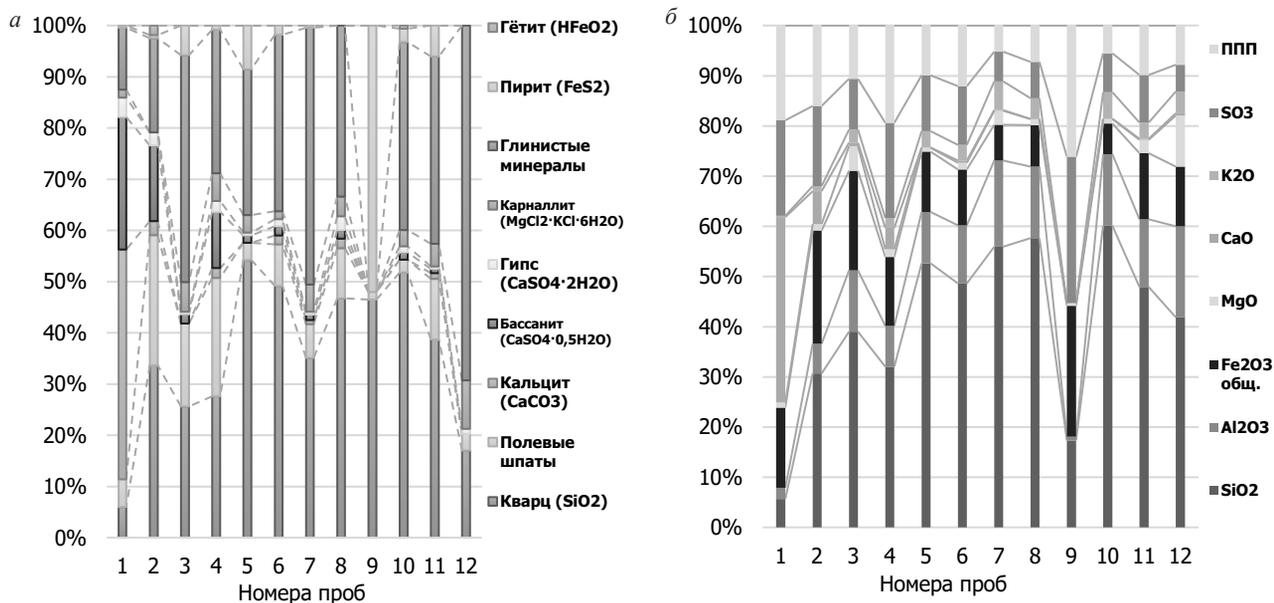


Рис. Минеральный (а) и химический (б) состав проб отвала, масс. %

Среди техногенных компонентов, отобранных из рыхлого материала отвала, можно выделить псевдоморфозы разного состава по древесине, охристые образования, шлаки.

С использованием масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа (ICP-MS) получены прецизионные данные по концентрациям 71 элемента в пробах из отвала. В отличие от рентгенофлуоресцентного анализа, этот метод характеризуется значительно более высокой чувствительностью (соответственно 1 и 0,0001 ppm), что позволяет определять содержания почти всех элементов таблицы Менделеева. В то же время навеска, используемая в этом анализе, существенно меньше (0,1 г), чем в рентгенофлуоресцентном (2 г). Отсюда сравнение данных этих анализов для более распространенных элементов иногда показывает большое расхождение, что объясняется указанной выше причиной, а также принципиально иным принципом определения содержаний. Среди микрокомпонентов в пробах отвала из токсичных элементов особенно заметны повышенные концентрации меди, цинка, мышьяка и в некоторых пробах – селена и ртути.

Для определения содержания легкорастворимых солей был применен метод масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа в водной вытяжке. В составе водной вытяжки прослеживается присутствие в повышенных количествах Cu, Zn, Co, As, Se. В отдельных пробах получены ураганные содержания селена, мышьяка, свинца и висмута (проба 4), урана и тория (проба 6).

По данным гранулометрического анализа, ил из пруда-осветлителя представлен алеврито-глинистыми (пробы 1, 2, 4 и 5) и глинисто-алевритовыми (3 и 6) частицами, размер которых обычно не превышает 100 мкм.

Минеральный состав проб ила из пруда-осветлителя Левихинского рудника представлен сульфатами (бассанит и гипс), массовая доля которых составляет от 64,6 до 71,7%. Содержание оксидов и гидроксидов железа в пробах составляет от 12,1 до 20,0%. Кроме того, во всех пробах содержатся карбонаты (кальцит 3,5–8,4%), глинистые минералы (преимущественно гидрослюда 3,9–10,0%) и хлорсодержащие соли (карналлит 1,7–3,5%).

В химическом составе ила существенно преобладают оксиды железа и серы, что соответствует минеральному составу. Микрокомпонентный химический состав ила отличается повышенными содержаниями Cu, Zn, As, Cd, Pb.

В составе водной вытяжки ила отмечены повышенные концентрации тех же элементов, что и в самом иле. Кроме того, встречаются ураганные концентрации никеля, иттрия, кадмия в пробе 1.

Полученные результаты позволяют оценить состав техногенных отходов и будут использованы при разработке мероприятий по минимизации негативного влияния отработанного Левихинского медноколчеданного месторождения на компоненты окружающей среды.

Исследования выполнены в рамках тем РАН 0405-2019-0005, 0328-2019-005 и гранта РФФИ № 20-45-660014.

Список литературы

1. Рыбникова Л. С., Рыбников П. А. Закономерности формирования качества подземных вод на отработанных медноколчеданных рудниках Левихинского рудного поля (Средний Урал, Россия) // Геохимия. 2019. Т. 64, №3. С. 282–299.
2. Рыбникова Л. С., Рыбников П. А. Проблемы самореабилитации гидросферы и очистки шахтных вод на постэксплуатационном этапе (на примере Левихинского рудника, Средний Урал) // ГИАБ. 2020. №3.1. С. 501–503. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-31-0-501-513.
3. Rybnikova L., Navolokina V. Analysis and Feasibility of Measures to Minimize the Impact of Acid Mine Waters Discharged by Abandoned Copper-Sulphide Mines on Hydrosphere of the Tagil River // E3S Web of Conferences. 2020. V. 177. P. 04009.
4. Nordstrom D. K. Baseline and premining geochemical characterization of mined sites // Applied Geochemistry. 2015. № 57. P. 17–34.
5. Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters. European Commission 5th Framework RTD Project no. EVK1-CT-1999–000021 «Passive in-situ remediation of acidic mine / industrial drainage» (PIRAMID). University of Newcastle Upon Tyne, Newcastle Upon Tyne UK, 2003. P. 166.

УДК 330.15. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.59.85.019

ЭКОНОМИЧЕСКОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА В РФ: ЭВОЛЮЦИЯ И НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ

М. Н. Игнатьева, В. В. Юрак, А. В. Душин, В. Е. Стровский
(ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия, vera_yurak@mail.ru)

Аннотация. Важность решения проблемы отходов в целях предотвращения загрязнения окружающей среды и обеспечения повышения эффективности использования бытовых и промышленных отходов признавалась Правительством РФ всегда. Тем не менее проблема до сих пор не устранена. Одной из фундаментальных причин является несовершенство экономического механизма регулирования переработки отходов. В исследовании рассмотрен опыт реализации экономического стимулирования переработки промышленных отходов начиная с 1996 года и по сей день и определены основные проблемы. На базе изучения отечественного и зарубежного опыта в сфере развития экономического

механизма переработки отходов горно-металлургического комплекса были сформулированы направления совершенствования экономического стимулирования для РФ.

Ключевые слова: *экономический механизм, отходы, государственно-частное партнерство, государственное регулирование, программный подход.*

Нельзя не отметить, что важность решения проблемы отходов в целях предотвращения загрязнения окружающей среды и обеспечения повышения эффективности использования бытовых и промышленных отходов признавалась Правительством РФ всегда. Так, Постановлением Правительства РФ от 13 сентября 1996 г. № 1098 была утверждена Федеральная целевая программа «Отходы». При этом мероприятия, направленные на развитие федеральной системы управления в сфере обращения с отходами, должны были предусматривать разработку нормативно-методического обеспечения по экономическому механизму управления отходами, который, согласно проекту ФЦП «Отходы», предполагал обоснование размера цен на вторичное сырье, льготы в налоговой и кредитной системах, ускоренную амортизацию, меры господдержки, санкции и платежи за загрязнение отходами окружающей среды. Программа мероприятий ограничивалась сроком 1996–2000 гг. с финансированием, начиная с 01.01.1997 г. Однако проблема стимулирования переработки отходов так и не была решена, сама же ФЦП прекратила свое существование в 2000 г.

Экономическое стимулирование деятельности в области обращения с отходами рассматривалось в качестве одного из основополагающих принципов экономического регулирования в ФЗ «Об отходах производства и потребления» (1998 г.). В числе законодательно принятых мер предусматривалось:

- понижение размера платы за размещение отходов при внедрении технологий, обеспечивающих снижение количества образующихся отходов;
- применение ускоренной амортизации производственных фондов, связанных с осуществлением деятельности в области обращения с отходами.

В подпрограмме «Отходы» Федеральной целевой программы «Экология и природные ресурсы России (2002–2010 годы)» вновь звучит критика и отмечается неэффективность действующего экономического механизма стимулирования переработки и использования отходов. В числе мероприятий предполагается разработка методики по определению размера платежей за размещение отходов по видам и классам и разработка предложений по экономическому стимулированию работ по переработке и обезвреживанию отходов с основной долей финансирования в 2005–2010 годах. И вновь принимаемые обязательства оказываются невыполненными. Об отсутствии должного внимания к проблеме внедрения экономических механизмов, нацеленных на эффективность деятельности по снижению массы отходов, свидетельствует и тот факт, что в «Экологической доктрине» (2002 г.) речь идет лишь о стимулировании повторного использования и вторичной переработки промышленных товаров, а в «Основах государственной политики в области экологического развития РФ на период до 2030 г.» при решении задачи развития экономического стимулирования предусматривается стимулирование деятельности по сбору, сортировке и использованию отходов в качестве вторичного сырья и энергоносителей, т. е. стимулируется ресурсосбережение и оказывается неучитываемым экологический аспект проблемы отходов производства и потребления. Обращение к Плану действий по реализации «Основ государственной политики в области экологического развития РФ на период до 2030 г.» свидетельствует о включении в число мероприятий проекта ФЗ «О внесении изменений в ФЗ «Об отходах производства и потребления и другие законодательные акты» разработку механизма экономического стимулирования деятельности в области обращения с отходами в период 2012–2013 гг., однако результаты анализа выполнения мероприятий «Плана действий» касаются лишь субъектов РФ [1], планируемый законодательный документ на уровне ФЗ, как показывают исследования, подготовлен не был.

Требование разработки ФЗ «О внесении изменений в ФЗ «Об отходах производства и потребления и другие законодательные акты» в части экономического стимулирования деятельности в области обращения с отходами было перенесено в государственную программу РФ «Охрана окружающей среды на 2012–2020 годы», где нашло отражение в сведениях об основных мерах правового регулирования, направленных на достижение цели и (или) ожидаемых результатах государственной программы РФ (подпрограмма 1 – «Регулирование качества окружающей среды») с ожидаемым сроком принятия – 2014 г. Среди механизмов реализации государственной политики в сфере обеспечения экологической безопасности в «Стратегии экологической безопасности РФ на период до 2025 года» предусматривается использование системы стимулирования внедрения наилучших доступных технологий, создание

удовлетворяющих современным экологическим требованиям и стандартам объектов, используемых для размещения, утилизации, переработки и обезвреживания отходов производства и потребления, а также увеличение объема повторного применения отходов производства и потребления за счет субсидирования и предоставления налоговых и тарифных льгот, других форм поддержки, что подтверждает признание значимости экономических мер.

Однако признание не выливается в полноценную заинтересованность, получающую отражение в системе законодательно утвержденных экономических мер. Поправки, которые были внесены в ФЗ «Об отходах производства и потребления» и ФЗ «Об охране окружающей среды», по мнению специалистов, не изменили ситуации, так как они в большинстве случаев не являются нормами прямого действия и требуют подготовки большого количества подзаконных актов, которые на сегодня отсутствуют [2]. Все это позволяет оценивать современную ситуацию в отношении мотивации вовлечения отходов в хозяйственный оборот, ликвидации накопительного ущерба как неудовлетворительную, тем более что ряд стимулирующих мер в части налогообложения, принятых в 90-е годы, перестал функционировать [3].

Изучение зарубежного опыта применения экономических мер, а также обобщение предложений и рекомендаций отечественных специалистов [4–6] позволяют рекомендовать целый ряд из них для активизации процесса использования техногенных минеральных образований в целях повышения уровня экологической безопасности [7], улучшения качества окружающей человека среды, а также сохранения невозобновляемых минеральных ресурсов. Во-первых, это государственные субсидии, которые должны выделяться предприятиям для покрытия части расходов на создание экологически чистых технологий переработки. Во-вторых, ссуды на установку оборудования, обеспечивающего экологически чистый технологический процесс переработки техногенно-минеральных объектов ТМО [8, 9]. В-третьих, льготное налогообложение. В-четвертых, предоставление льготных кредитов с учетом ранжирования инвестиционных проектов по переработке ТМО и формирование областного залогового фонда, гарантом которого является правительство области, с целью снижения инвестиционного риска банковских структур, финансирующих переработку ТМО.

Перспективным инструментом активизации переработки ТМО является развитие в этой сфере государственно-частного партнерства (ГЧП) [10], которое предполагает консолидацию ресурсов государства и бизнеса и пропорциональное распределение финансовых рисков и достигнутых результатов. Для того чтобы ГЧП получило широкое использование, требуется законодательное закрепление порядка взаимодействия государства и бизнеса (подготовки соглашений о ГЧП, их заключении, исполнении, прекращении и т. д.), а также гармонизация различных законодательных актов, включая налоговое, земельное, экологическое законодательство и т. д.

Исследование подготовлено в соответствии с государственным заданием на выполнение НИР для ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» № 075-03-2021-303 от 29.12.2020.

Список литературы

1. Костылева Н. В., Рачева Н. Л. Анализ динамики выполнения мероприятий «Планы действий по реализации Основ государственной политики в области экологического развития РФ на период до 2030 года» органами исполнительной власти субъектов РФ за 2013–2015 гг. // Экологический вестник России. 2016. № 10. С. 54–57.
2. Пахальчак Г. Ю. Государство требует от предприятий выполнения природоохранных мероприятий, свои обязанности не торопится выполнять // Дискуссия. 2016. № 7 (70). С. 6–11.
3. Тагаева Т. О., Казанцева П. К. Экологическая политика РФ: проблемы и перспективы // Экологический вестник РФ. 2014. № 5. С. 48–52.
4. Всероссийская конференция «Проблемы рационального использования отходов горнодобывающего производства» от 25–26 апреля 2013 г. Рекомендации // Минеральные ресурсы России. 2013. № 4. С. 95–98.
5. Ignatyeva M., Yurak V., Pustokhina N. Recultivation of post-mining disturbed land: Review of content and comparative law and feasibility study // Resources. 2020. V. 9 (6). doi:10.3390/RESOURCES9060073.
6. Amrani M., Taha Y., Kchikach A., Benzaazoua M., Hakkou R. Valorization of phosphate mine waste rocks as materials for road construction // Minerals. 2019. V. 9 (4). doi:10.3390/min9040237.
7. Polyanskaya I. G., Yurak V. V. Institutional assessment of environmentally oriented subsoil use // Economy of Region. 2017. V. 13 (2). P. 355–368. doi:10.17059/2017-2-3.
8. Hasett V. A., Mescalf G. E. Energy tax credits and residential conservation investment: evidence from panel data // Journal of Public Economics. 1995. V. 57. P. 201–217.
9. Walsh M. J. Energy tax credits and housing improvement // Energy Economics. 1989. V. 11. № 2. P. 274–284.
10. Bian Z., Miao X., Lei S., Chen S., Wang W., Struthers S. The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes // Science. 2012. V. 337 (6095). P. 702–703. doi:10.1126/science. 1224757.

Раздел 2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ С МАКСИМАЛЬНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ И ОРГАНИЗАЦИЕЙ БЕЗОТХОДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ ИЗ ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД АБАИЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Е. Г. Дмитриева, Г. И. Газалеева

(ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, gazaleeva_gi@umbr.ru)

Аннотация. В статье представлены результаты анализа и разработки технологии твердофазного восстановления окатышей, изготовленных из железного концентрата Абаильского месторождения, полученного после магнетизирующего обжига. В результате исследования процесса металллизации был получен металл (гранулы) с содержанием $Fe_{мет}$ 91,2%, MnO от 2,6 до 3,3%, фосфора не более 0,05% и серы не более 0,6% и установлены кинетические зависимости восстановления железного концентрата. Это позволило провести расчеты процесса восстановления во вращающихся печах и выбрать основное оборудование для комплекса получения металлических гранул.

В настоящее время в Республике Казахстан имеется дефицит легкообогащаемых и чистых по вредным примесям железных руд – магнетитовых и гематитовых, а также титаномагнетитовых, с низким содержанием титана и ванадия. Поэтому представляется перспективным вовлечение в переработку для получения железного концентрата более труднообогатимых руд, таких как гетитовые, гидрогетитовые (бурожелезняковые) и сидеритовые руды. Путем обогащения с применением магнетизирующего обжига из таких руд возможно получить качественный магнетитовый железный концентрат с высоким содержанием железа – более 65% и низким содержанием серы и фосфора.

Одним из таких перспективных месторождений является Абаильское месторождение (Южный Казахстан), руда которого представлена в основном гидрогетитом, гетитом и гематитом. Пустая порода представлена силикатными соединениями, например, кварцем. Содержание железа в исходной руде составляет не менее 49,4%, а вредных примесей – не более 0,024% серы и 0,051% фосфора. Производительность проектируемой обогатительной фабрики по руде составляет 900 тыс. т, по концентрату – 470 тыс. т.

В научно-исследовательской части АО «Уралмеханобр» из данной руды по технологии дробления, магнетизирующего обжига и мокрого магнитного обогащения был получен железный концентрат следующего состава, %: 67,2 $Fe_{общ}$; 16,0 FeO; 1,93 MnO, сумма шлакообразующих элементов не превышает 4,0–4,5%, содержание серы 0,012%, фосфора 0,03%. Наиболее рациональной технологией использования этого концентрата является его прямое восстановление. Однако для такой технологии данный концентрат, содержащий до 80% класса менее 44 мкм, необходимо предварительно окомковывать.

В качестве технологии получения окатышей был выбран окисляющий обжиг на конвейерной обжиговой машине с предварительным окомкованием концентрата с использованием бентонита и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). По результатам проведенных лабораторных опытов были получены обожженные окатыши следующего химического состава: %: 65,03 $Fe_{общ}$; 0,5 FeO; 1,87 MnO; сумма шлакообразующих элементов не превышает 5,5–5,6%, содержание серы менее 0,015%, фосфора менее 0,01%, и разработан технологический регламент на их производство.

Для дальнейшей переработки окатышей с целью получения сырья для сталеплавильного процесса было рассмотрено несколько вариантов: традиционный, с использованием доменной печи, и прямое восстановление для получения металлических гранул или брикетов. Однако доменному производству свойственны существенные недостатки: необходимость применения дорогостоящего каменноугольного кокса, использование железорудного сырья в виде достаточно прочного кускового материала (агломерата) и значительные запасы сырья. Таким образом, необходимыми условиями для функционирования доменного производства являются: добыча коксующихся углей, наличие коксохимического производства, обогащение железных руд, агломерационное и обжиговое производство и т. д. Поскольку вблизи Абаильского месторождения отсутствуют запасы коксующихся углей, а производительность по концентрату составляет всего 470 тыс. т, что недостаточно для обеспечения бесперебойной работы доменных печей, было принято решение о разработке технологии для получения прямовосстановленного железа (ПВЖ).

Известно несколько основных способов твердофазного прямого восстановления железорудного сырья, нашедших применение в промышленности [1]: восстановление газовой смесью в шахтных печах, например, Midrex и HYL-3, восстановление твердым восстановителем (углем, коксом) в подовых печах (Fastmet и ITmk³ и др.) и восстановление также твердым восстановителем во вращающихся печах (SL-RN и другие).

В настоящее время основным направлением развития процессов внедоменного получения железа является первый, а второй пока не получил достаточно широкого распространения. Третий способ металлизации позволяет использовать достаточно простые в производстве и эксплуатации вращающиеся трубчатые печи и имеет широкое внедрение во многих странах – Индии, Китае и др. Кроме того, к основным преимуществам проведения процесса металлизации во вращающихся печах можно отнести [1]:

- использование в процессе широкого спектра сырья и топлива (по химическому и гранулометрическому составу), что позволяет размещать производство в отдаленных районах, располагающих запасами твердого топлива и железорудного сырья;
- возможность применения печей большой и малой единичной мощности;
- простоту и надежность работы вращающихся печей.

К недостаткам процесса [2] относят невысокую удельную производительность установок относительно шахтных печей и сложности в организации стабильной работы всей цепочки получения металлических гранул. В связи с этим представляет интерес разработка такой технологии восстановления железорудных материалов во вращающейся печи, которая исключит недостатки схемы и позволит полностью использовать ее преимущества.

Для разработки технологии прямого восстановления необходимо в первую очередь определить кинетические параметры процесса. Наиболее распространенным представлением процесса восстановления оксидов металлов твердым углеродом является то, что он имеет двухстадийный характер: взаимодействие оксидов с углеродом происходит через газовую фазу при помощи CO, который образуется при газификации твердого топлива [2]. Таким образом, скорость восстановления определяется двумя существенными факторами – температурой протекания процесса и количеством вновь образующегося газообразного восстановителя. Методика исследований процесса твердофазного восстановления концентрата состояла в следующем: для лабораторных опытов изготавливали неофлюсованные и офлюсованные брикеты весом 15,0 г из рудно-коксовой смеси с добавкой извести и бентонита (2,0%), в смешанную шихту для брикетирования также добавляли воду от 15 до 20%. В качестве восстановителя был использован бурый уголь с зольностью свыше 35%.

По результатам опытов было установлено [3], что степень восстановления железа при металлизации брикетов из железного концентрата сильно зависит от времени выдержки и в меньшей степени – от температуры выдержки. Так, увеличение времени от 15 до 45 минут приводит к росту степени восстановления от 85,6 до 94,7%; изменение температуры выдержки с 1350 °C до 1400 °C при выдержке 35 минут способствует повышению степени восстановления с 89,4 до 93,4%, а дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к стабилизации степени восстановления, равной для этих температур (рис. 1).

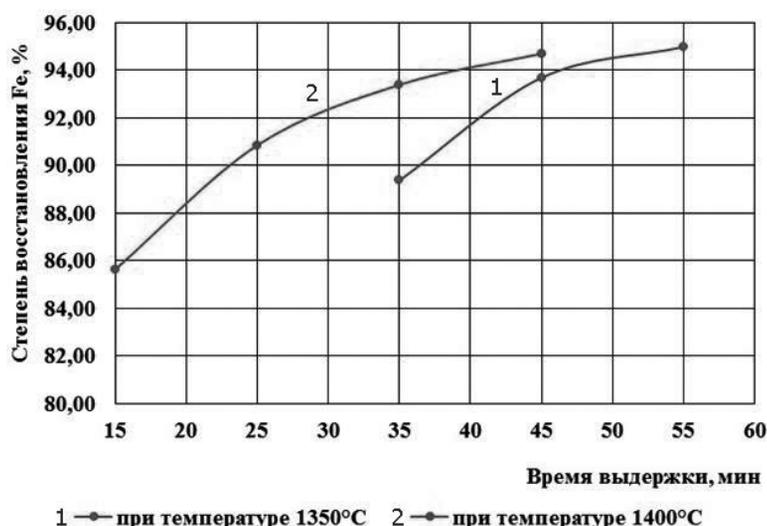


Рис. 1. Зависимость степени восстановления железа в брикетах от времени и температуры выдержки

В результате процесса металлизации был получен металл с содержанием $Fe_{мет}$ 91,2%, MnO от 2,6 до 3,3%, фосфора не более 0,05% и серы не более 0,6%. По полученным данным был произведен расчет удельной скорости восстановления [2, 4], численно равной константе скорости реакции в уравнении:

$$\ln[100/(100 - R)] = k\tau, \tag{1}$$

где R – степень восстановления до железа металлического исходного материала, %; k – константа скорости реакции или удельная скорость восстановления, %/мин; τ – время восстановления до R , мин.

Расчет удельной скорости восстановления при разной температуре процесса позволил аппроксимировать ее следующей зависимостью, %/мин:

$$k = 510 - 4T + 0,51, \tag{2}$$

где T – температура, при которой протекает процесс восстановления, К.

На основе опытного значения удельной скорости восстановления было определено время для обеспечения степени восстановления окатышей до содержания металлического железа 90,25% при температуре 1100 °С (значения параметров восстановления заданы заказчиком регламента). Тогда, согласно уравнению (2), при температуре процесса 1100 °С или 1373 К удельная скорость восстановления составит 1,2%/мин. Отсюда необходимое время восстановления всего гематита Fe_2O_3 окатышей до магнетита Fe_3O_4 при его исходном содержании в окисленных окатышах 92,93% составит 1,79 ч. Необходимое время восстановления до вюстита, FeO, соответственно, составит 1,72 ч и до железа металлического – 1,43 ч. Итого суммарное время, необходимое для восстановления всего объема исходного материала, составляет 4,94 ч. Кроме того, для нагрева материала необходимо 1,56 ч, для загрузки и выгрузки материала – 0,5 ч. Таким образом, суммарное общее время пребывания материала в печи восстановления должно составлять не менее 7,0 ч.

На основании проведенных расчетов была разработана технологическая схема фабрики металлизации и выбрано основное оборудование для двух линий производства общей производительностью 360 тыс. т в год по ПВЖ (рис. 2). Расчет вращающихся печей был произведен по методикам [5, 6] (табл.). Технология металлизации окисленных окатышей во вращающейся печи включает в себя три основных последовательных этапа:

- 1) подготовка угля и флюсов – измельчение и сушка;
- 2) металлизация во вращающейся печи и охлаждение;
- 3) обогащение, сортировка и обработка полученных гранул ПВЖ.

Таблица

Основные характеристики вращающейся печи для металлизации ПВЖ

Наименование параметра	Значение	
	Трубчатая печь	Охладитель
Тип агрегата	Трубчатая печь	Охладитель
Производительность, т/ч	47,66	32,42
Рабочая длина, м	90	10
Диаметр, м	4,5	2,8
Угол наклона к горизонту, град.	1,01	1–3
Частота вращения барабана, об/мин	1,0–1,5	6,0
Макс. температура газов в печи, °С	1250	80–100
Максимальная температура гранул на разгрузке не более, °С	1100	150
Средняя температура гранул на разгрузке не более, °С	1000	80

Основным этапом технологии металлизации является восстановление окатышей во вращающихся печах при температуре 900–1100 °С и их охлаждение до 100 °С. Смесь окатышей, угля и флюсов из бункеров (рис. 2, поз. 1–3) загружают сначала в загрузочные бункеры печей 4, а затем в печи 6. Для повышения температуры поверхности и предотвращения вторичного окисления используется уголь, который сгорает в струе воздуха, подаваемом через фурмы установками инъекции угля 5. Отходящие газы вращающихся печей, содержащие большое количество горючих составляющих – CO и H₂, поступают в циклон, а затем в рукавные фильтры 8, откуда очищенные газы поступают в общий коллектор печного газа. Восстановленные окатыши поступают в охладитель барабанного типа 7, где остывают до температуры ниже 100 °С, и затем в комплекс их сортировки. Горячий воздух поступает в печь с участка воздухоподогревателей 9, которые отапливаются либо природным, либо печным газом. Для подогрева

газа, поступающего в воздухоподогреватели, используют рекуператоры 10, отходящие газы участка воздухоподогревателей отводятся с помощью дымовой трубы 11.

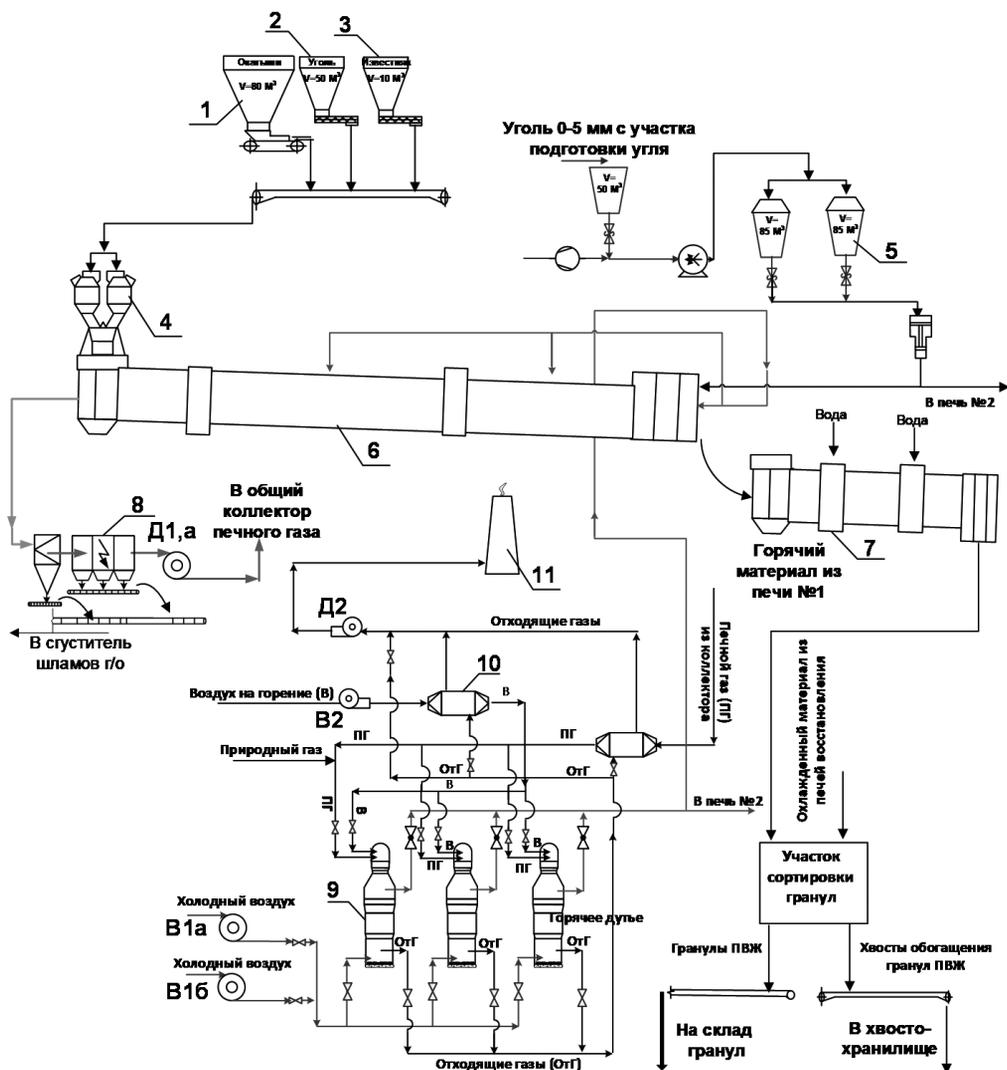


Рис. 2. Схема цепей аппаратов одной линии металлization окатышей во вращающихся печах (обозначения в тексте)

Таким образом, проведенные исследования и расчетный анализ процесса восстановления железного концентрата Абаильского месторождения позволили разработать технологический регламент на производство металлized сырья для сталеплавильных печей производительностью 360 тыс. т. в год по ПВЖ. Основными технико-экономическими параметрами работы всего комплекса оборудования являются следующие:

1. Удельный расход окатышей для производства 1 т металлических гранул и концентрата на установке ПВЖ, согласно теплотехническим расчетам, составляет 1,349 т/т или 61,31 т/ч, угля – 0,686 т/т или 31,17 т/ч, известняка – 0,055 т/т или 2,5 т/ч.
2. Удельный расход электроэнергии по тягодутьевым установкам на производство одной тонны гранул на установке ПВЖ составляет 4,4 кВт·ч/т или 0,2 МВт·ч.

Список литературы

1. Бондаренко Б. И. Теория и технология бескоксовой металлургии / Б. И. Бондаренко, В. А. Шаповалов, Н. И. Гармаш. Киев: Наукова думка, 2003. 536 с.
2. Князев В. Ф. Бескоксвая металлургия железа / В. Ф. Князев, А. И. Гиммельфарб, А. М. Неменов. М.: Металлургия, 1972. 272 с.
3. Дмитриева Е. Г. Металлизация обжигмагнитного железорудного концентрата, полученного из руды Абаильского месторождения / Е. Г. Дмитриева, Е. В. Братыгин, Г. И. Газалеева // Современные тенденции в области теории и практики добычи

и переработки минерального и техногенного сырья: материалы международной научно-практической конференции, приуроченной к 90-летию со дня основания института «Уралмеханообр», Екатеринбург, 6–8 ноября 2019 г. С. 220–223.

4. Погудин Д. С. Исследование процессов фазообразования при восстановлении титаномагнетита месторождения Гремяха-Вырмес / Д. С. Погудин, А. А. Морозов, Г. Б. Садыхов и др. // *Металлы*. 2010. № 5. С. 3–7.

5. Ходоров Е. И. Печи цементной промышленности. Изд. 2-е. Л., Стройиздат, 1968. 456 с.

6. Богданди Л. Восстановление железных руд / Л. Богданди, Г.-Ю. Энгель. М: Металлургия, 1971. 520 с.

УДК 66.061.34:661.865. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.88.96.021

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ТИТАНО-МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

М. А. Найманбаев, А. А. Ультаракова, Н. Г. Лохова, А. М. Есенгазиев

(АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан, madali_2021@inbox.ru)

Введение. Организация переработки и утилизации твердых отходов для сохранения естественных экосистем, стабилизации и улучшения качества окружающей среды является актуальной задачей в металлургии. При этом техногенные отходы рассматриваются не только с точки зрения экологической безопасности, но и как сырьевой источник ценных компонентов, для извлечения которых требуется разработка специальных технологических схем.

По данным [1], при производстве титана на АО «Усть-Каменогорский титано-магний комбинат» ежегодно образуется свыше 70 тыс. т хлоридных отходов, а общий объем отходов на трех хвостохранилищах предприятия составляет более 1,5 млн т. Хлоридные отходы АО «УКТМК» включают: отработанный расплав титановых хлораторов (ОРТХ) – 40%; отработанный расплав ванадиевых хлораторов (ОРВХ) – 4%; отработанный расплав хлоркалийевого электролита (ОХКЭ) – 39,5%; отработанный расплав хлормагниевого электролита (ОХМЭ) – 8%; шламы карналлитовых хлораторов (ШКХ) – 2,5%; возгоны электролизеров (ВЭ) – 0,5%; пыли (возгоны) хлораторов (ПВЗ) – 0,5% и возгоны системы конденсации (ВСК) – 5%.

В отходах титано-магниевого производства содержатся ниобий, тантал, рублидий и редкоземельные элементы (РЗЭ), в том числе скандий. С отходами в числе прочих теряются также калий и магний, со средним содержанием хлоридов калия 50–60%, магния 25–30% [2].

В настоящее время АО «УКТМК» за рубежом по достаточно высоким ценам закупает карналлит, представляющий собой реагент, состоящий из смеси хлоридов магния и калия. В то же время проблему дефицита карналлита можно снизить, получая его путем регенерации ценных компонентов из отходов титано-магниевого производства [3].

Известно также, что редкоземельные элементы (РЗЭ) практически не образуют собственных рудных месторождений, и их основная масса присутствует в небольших количествах в качестве примеси к основному компоненту. Примером таких руд являются ильмениты. Содержание редкоземельных элементов в них колеблется от 0,1 до 0,3%.

Исходя из химических свойств РЗЭ, наиболее вероятные места их накопления в технологии переработки ильменитовых концентратов – это хлоридные отходы, но отсутствие технологии переработки хлоридных отходов препятствует возможности создания производства такой востребованной продукции, как редкоземельный концентрат. С учетом объема переработки титансодержащего сырья извлечение РЗЭ из него является перспективной задачей.

Реагенты. Объектами исследований служили отработанный расплав титановых хлораторов (ОРТХ) и шламы магниевого производства: шламы печи непрерывного рафинирования магния (ПНР), шламы магниевого электролизера хлормагниевого электролизера (ШМЭХС), шламы магниевого электролизера карналлитовой схемы (ШМЭКС). Состав хлоридных отходов приведен в таблице 1.

Основным отходом производства тетрахлорида титана является отработанный расплав титановых хлораторов, в которых, по данным рентгеноспектрального микроанализа, наибольшее содержание ниобия, тантала и редкоземельных элементов, в том числе скандия.

Химический состав отходов титано-магниевого производства АО «УК ТМК»

Отходы	Содержание компонентов, %										
	TiO ₂	FeO	FeCl ₂	KCl	MgCl ₂	MgO	NaCl	Cr ₂ O ₃	MnO	AlCl ₃	SiO ₂
ОРТХ	4,9	–	16,8	9,0	1,7	–	17,0	1,4	4,2	4,1	8,2
Шлам ПНР	0,9	1,39	–	26,3	7,48	32,5	11,8	0,04	0,009	н/б	<0,2
ШМЭХС	1,4	2,7	–	21,8	7,8	32,45	14,6	0,07	0,018	н/б	<0,2
ШМЭКС	1,93	3,5	–	21,8	9,82	27,3	16,0	0,07	0,03	0,015	<0,2

В работе использовали соляную кислоту марки «хч», серную кислоту марки «хч», ионообменную смолу КУ-2-8н.

Методика проведения эксперимента. Водное и кислотное выщелачивание хлоридных отходов проводили в стеклянных реакторах. Для снятия диффузионных ограничений применяли интенсивное перемешивание. Скорость вращения мешалки составляла 600 об/мин. Сорбцию РЗЭ проводили в динамическом режиме. Химический анализ образцов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV. Электронно-зондовый микроанализ проводили на микроанализаторе JEOL JXA-8230. Для термического анализа проб использовали прибор STS 449 F3.

Результаты и их обсуждение. Первой ступенью проводимых исследований было получение солевого раствора с карналлитовым модулем $KCl/MgCl_2 = 0,8-1,0$.

При выщелачивании ОРТХ водой в оптимальных условиях полученный раствор имел карналлитовый модуль 2,94, т.е. содержание хлорида калия почти в три раза больше необходимого. Кроме того, раствор загрязнен железом, кремнием, марганцем и алюминием.

При выщелачивании шламов магниевого производства водой треть оксида магния теряется с отвальным кеком. Для более полного извлечения магния в раствор использовали 10%-й раствор соляной кислоты. Из данных таблицы 2 видно, что наиболее концентрированные по содержанию магния растворы образуются при выщелачивании шламов ПНР.

Таблица 2

Результаты выщелачивания магниевых шламов 10%-м раствором соляной кислоты

Продукт	KCl MgCl ₂	Содержание компонентов, г/дм ³									Извлечение в раствор, %	
		Fe (II)	Fe	K	Mg	Ti	Si	Mn	HCl	K	Mg	
Шлам ПНР	0,35	0,0001	<0,001	29,9	41,1	<0,001	0,098	3,05	не обн.	99,9	97,1	
ШМЭХС	0,34	0,00016	<0,001	26,2	36,5	<0,001	0,12	1,48	не обн.	99,3	95,1	
ШМЭКС	0,4	4,5	5,2	24,5	30,0	<0,001	0,12	55,0	26,3	99,7	99,7	

При выщелачивании шламов ПНР и ШМЭКС получены растворы с высоким содержанием примесей марганца, что делает их непригодными для дальнейших исследований. Надо отметить, что при кислотном выщелачивании образуются плохо фильтруемые пульпы. Скорость фильтрации не соответствует требованиям промышленности. Для насыщения растворов выщелачивания ОРТХ магнием и одновременной очисткой от примесей использовали шламы магниевых электролизеров.

На первом этапе получали раствор водного выщелачивания ОРТХ с pH 1,2–1,8, который укрепляли соляной кислотой. Затем порционно вводили ШМЭХС до pH 6,8–7,6. Данный прием позволяет осадить примесные металлы и практически полностью растворить соединения магния ШМЭХС, что обеспечивает требуемый карналлитовый модуль 0,8–1,0. Был получен солевой раствор состава, г/дм³: 0,0001–0,0004 Ti; 0,001–0,003 Fe; 0,026–0,033 Si; 0,04–0,06 Mn, пригодный для выделения по известному способу синтетического карналлита.

На втором этапе провели изучение распределения редкоземельных элементов по хлоридным отходам, которое показало, что самым перспективным сырьевым источником редкоземельных элементов является отработанный расплав титановых хлораторов (табл. 3).

Состав суммы редкоземельных элементов в ОРТХ коммерчески привлекателен, так как доля диспрозия составляет 57%, неодима – 8%, а недефицитного церия – всего 13%.

Распределение суммы РЗЭ по продуктам производства тетрахлорида титана

Технологический передел	Продукт	Доля Σ РЗЭ, %
Руднотермическая плавка титанового концентрата	Шлак	97
	Пыль электрофильтров	3
Хлорирование шлака	Технический тетрахлорид титана	7,5
	Возгоны	5,7
	Отработанный расплав титановых хлораторов	83,8
Расчет распределения суммы РЗЭ проведен относительно содержания в исходном сырье		

Установлено, что РЗЭ присутствуют в виде хлоридов, оксидов, молибдатов и вольфраматов. Основной вредной примесью для дальнейшей переработки является железо. В связи с этим было изучено поведение редкоземельных элементов и железа при водном выщелачивании ОРТХ при комнатной температуре. Исследования показали, что, изменяя соотношение фаз, можно перевести в раствор до 75% железа (рис. 1) при потере РЗЭ значительно ниже тех, которые последуют при удалении большего количества железа (рис. 2).

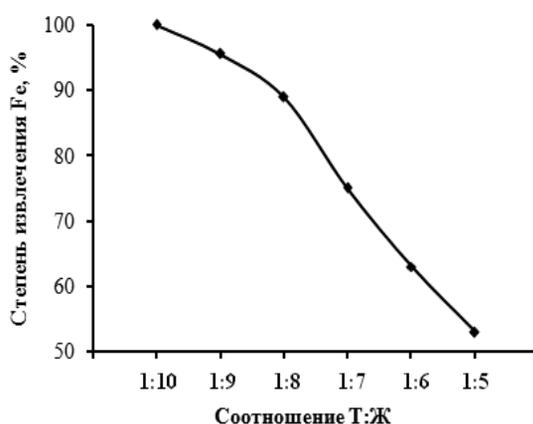
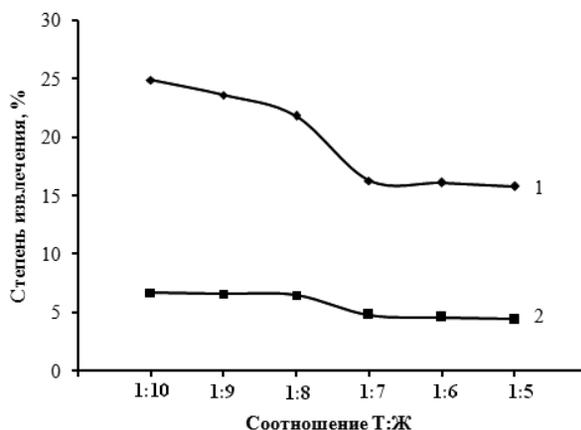


Рис. 1. Влияние Т:Ж на степень извлечения железа при выщелачивании ОРТХ водой при температуре 25 °С

Рис. 2. Влияние Т:Ж на степень извлечения РЗЭ при выщелачивании ОРТХ водой при температуре 25 °С: 1 – Σ РЗЭ; 2 – диспрозий

Эксперименты показали, что для водного выщелачивания ОРТХ оптимальным соотношением твердой и жидкой фазы является 1:6÷7, при этом в раствор переходит 65–75% соединений железа. Потери суммы редкоземельных элементов при этом составляют не более 16%, в том числе диспрозия – 4,5%.

Ход кинетических кривых (рис. 3) свидетельствует о том, что соотношение твердого к жидкому не влияет на механизм выщелачивания водорастворимых соединений железа, а степень его перехода в раствор определяется общей солевой насыщенностью раствора в данный момент времени.

В оптимальных условиях выщелачивания ОРТХ (Т:Ж = 1:6,5, температура 25 °С, продолжительность 30 мин) был получен кек, результаты химического анализа которого приведены в таблице 4.

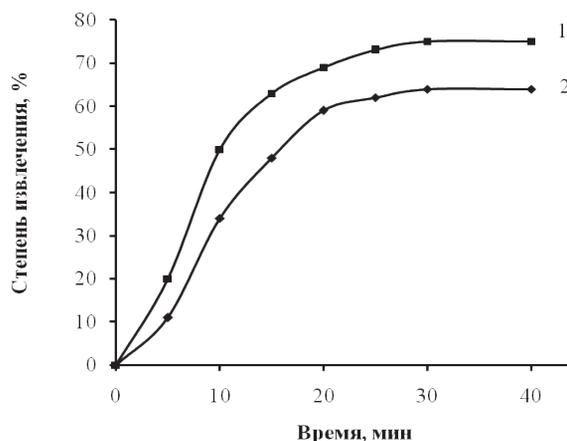


Рис. 3. Кинетические зависимости выщелачивания соединений железа из ОРТХ. Соотношение Т:Ж: 1 – 1:7; 2 – 1:6

Таблица 4

Химический состав кека от водного выщелачивания ОРТХ, масс. %

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣРЗЭ
3,0	1,17	0,042	0,092	0,014	0,065	0,037	0,435	0,034	0,719

Из данных таблицы 4 видно, что водное выщелачивание ОРТХ позволило снизить содержание железа в 3,2 раза, практически полностью удалив негативно влияющее на сорбцию и экстракцию РЗЭ трехвалентное железо. Концентрация редкоземельных элементов в полученном продукте увеличилась почти в 5 раз. Физико-химические исследования кека водного выщелачивания ОРТХ показали, что редкоземельные элементы представлены в основном в виде молибдатов. В качестве выщелачивающего агента была выбрана серная кислота, что связано с ее свойствами – нелетучестью и термоустойчивостью при температурах выше 100 °С.

Выщелачиванием кека в оптимальных условиях (температура 25 °С, продолжительность 2 ч, концентрация серной кислоты 20%, Т:Ж = 1:6), что соответствует соотношению суммы полуторных оксидов и оксидов РЗЭ к серной кислоте 1:125 г/г при выщелачивании исследуемого образца (кека), получен раствор с содержанием 2,9 г/дм³ железа и 983 мг/дм³ суммы редкоземельных элементов. В результате очистки был получен раствор, содержащий 0,12 г/дм³ железа и 0,954 г/дм³ суммы РЗЭ, при рН 3,2, который служил исходным для исследования возможности извлечения РЗЭ сорбционным способом.

Экспериментальные исследования сорбции РЗЭ из полученных технологических растворов проводили в динамическом режиме на смоле КУ-2-8н. Степень сорбции редкоземельных элементов составила 97,1%. Десорбировали РЗЭ 15% раствором серной кислоты. Полученный раствор содержал 16,57 г/дм³ суммы редкоземельных элементов и 0,16 г/дм³ железа.

Выводы. Опытным путем установлены оптимальные условия получения солевого раствора, пригодного для выделения синтетического карналлита из хлоридных отходов титано-магниевого производства.

Проведенные исследования по извлечению редкоземельных элементов из отработанного расплава титановых хлораторов показали возможность получения продукционного раствора, пригодного для извлечения РЗЭ.

Список литературы

1. Худайбергенов Т. Е., Шаяхметов Б. М., Жаксыбаев А. Н., Несипбаев Р. Р. Эколого-экономическая оценка использования хлоридных отходов производства на УК ТМК // Переработка полупродуктов и отходов химико-металлургических производств: сборник научных трудов КазНИПИцветмет. Алматы, 1994. С. 17–28.
2. Пат. 2075521 RU. Способ извлечения металлов из отработанного расплава производства тетраоксида титана / Кудрявский Ю. П., Фрейдлина Р. Г., Бондарев Э. И., Яковенко Б. И. Опубл. 20.03.1997.
3. Кудрявский Ю. П., Голев А. В. Переработка солевых и полиметаллических отходов титано-магниевого производства с получением синтетического карналлита // Юбилейные научные чтения «Белые ночи – 2008»: Материалы Международных научных чтений МАНЭБ. СПб.: Изд-во МАНЭБ, 2008. С. 427–429.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ СОЕДИНЕНИЯМИ ФТОРА

А. А. Смороков, А. С. Кантаев

*(ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
г. Томск, Россия, wolfraut@yandex.ru)*

Многие техногенные месторождения содержат в себе ценные компоненты в приемлемых для промышленности концентрациях. Существенным фактором является содержание примесей кремния и структуры его распределения в сырье, что сказывается на эффективности процессов обогащения или последующей химической переработки. Так наличие одного из ограничительных факторов не позволяет вовлекать рассматриваемое сырье в переработку.

Разработка Ярегского месторождения (Республика Коми, РФ) сопровождается извлечением лейкоксен-кварцевых песков, содержащих в себе остаточную нефть. Упомянутые пески содержат до 10% диоксида титана, что делает данное сырье перспективным для обогащения и получения концентрата [1].

Разработанные ранее методы обогащения, основанные на применении флотации, магнитной сепарации и выжигании органических соединений, позволяют получать концентраты с содержанием титана в пересчете на диоксид до 60%. Наряду с этим доля диоксида кремния в концентрате составляет 25–30%. Переработка данного сырья хлорной схемой с получением металлического титана является экономически нецелесообразной ввиду низкого содержания титана (менее 80%), при этом доля кремния достаточно высока, что может резко ухудшить качество получаемого на выходе титана. Использование данного сырья для сернокислотной переработки также выглядит нецелесообразно ввиду высокого содержания диоксида кремния, который ухудшает процессы тепло- и массообмена в реакторе в ходе сернокислотной обработки концентрата. Данные показатели лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения существенно ограничивают потенциал его применения.

Подготовка титановых концентратов к переработке путем предварительного химического обогащения является распространенной в мире практикой. Так, ильменитовые концентраты проходят предварительную пирометаллургическую обработку с целью получения титанового шлака, который используется в качестве сырья для хлорной и сернокислотной технологий. Также реализуют гидрометаллургические способы обработки ильменитовых концентратов в автоклавах под действием соляной кислоты. Данные методы направлены на снижение доли железа в сырье, что позволяет получать полезную железосодержащую продукцию [2–3].

Ввиду высокой температуры плавления (свыше 2000 °С) и химической стойкости диоксида кремния в соляной и серной кислотах, упомянутые способы концентрирования титана неприменимы для лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения. Решением данного вопроса является использование соединений фтора, в частности, гидрофторида аммония (NH_4HF_2). Гидрофторид аммония – кислая аммонийная соль плавиковой кислоты, в обычных условиях представляющая собой твердое белое вещество, растворимое в воде. Данное соединение используется для травления стекол, полупроводников и некоторых металлов; в качестве фторирующего реагента; при очистке скважин подземного выщелачивания [4–5].

Процесс обескремнивания подразумевает растворение кремния и других примесей в водном растворе NH_4HF_2 с минимальным растворением самого диоксида титана из рассматриваемого лейкоксенового концентрата, состав которого приведен в таблице 1. К прочим попутным примесям относятся соединения редких и редкоземельных элементов (ниобий, иттрий, церий, лантан и т. д.).

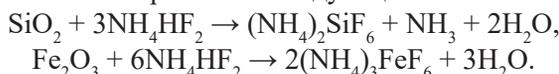
Таблица 1

Состав исходного лейкоксенового концентрата в пересчете на оксиды

Компонент	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	п.п.п.
Содержание, %	63,08	24,38	6,67	2,16	1,37	0,41	1,93

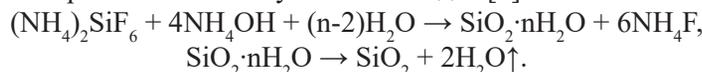
При выщелачивании бралась навеска измельченного лейкоксенового концентрата (25 г), вода (500 мл) и гидрофторид аммония в количестве, позволяющем получить раствор для выщелачивания

с концентрацией по NH_4HF_2 : 10%, 20%, 30% и 40%. Также варьировалось время выщелачивания: 1, 2, 3 и 4 часа. Температура процесса находилась в пределах от 60 °С до 70 °С. В результате ведения процесса при постоянном перемешивании протекают следующие химические реакции [6–7]:

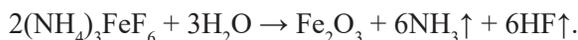


После фильтрации маточный раствор собирался отдельно, для определения выхода кремния и дальнейшего его осаждения для получения диоксида кремния и регенерации исходного реагента. Твердый остаток высушивался в муфельной печи и использовался для дальнейшей гидрометаллургической переработки.

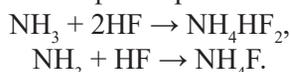
Получение диоксида кремния из гексафторосиликата аммония осуществляется с помощью следующих реакций осаждения и прокаливания полученного осадка [8]:



Также есть возможность получения оксида железа (III) из гексафторферрата аммония путем высаливания соединения железа из раствора фторидами аммония и последующим пиролизом острым паром [9]:



Регенерация фторидов аммония из газовой фазы протекает по следующим реакциям:



При упаривании водного раствора фторида аммония, полученного после осаждения кремния, происходит выделение аммиака с образованием гидрофторида аммония:



По результатам работ проводилось определение состава кека выщелачивания, исходя из чего оценивалась эффективность процесса. Максимальная доля диоксида титана в полученном продукте составила более 85%. При этом доля диоксида кремния составила менее 1%. Стоит отметить, что железо частично переходит в раствор. Алюминий, цирконий и кальций не переходят в раствор ввиду образования нерастворимых фторсодержащих соединений или же при отсутствии реакции как таковой. Состав полученного продукта представлен в таблице 2.

Таблица 2

Состав обескремненного лейкоксенового концентрата

Компонент	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	п.п.п.
Значения, %	85,76	0,25	3,07	5,00	1,58	0,65	3,69

Исходя из результатов проведенных исследований, установлена возможность селективного обескремнивания титансодержащего сырья, что позволяет получить обогащенный по титану продукт, который может быть использован для получения металлического титана и пигментного TiO₂. Наряду с этим, выделенный диоксид кремния может быть использован для получения ферросилиция, применяемого в металлургии. Используемые аммиак и фториды аммония циркулируют в технологической цепочке с постоянной регенерацией. Таким образом, при реализации данного процесса возможно осуществление полностью безотходного производства, что соответствует современным тенденциям в технологии переработки минерального и техногенного сырья.

Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году» / под ред. Е. А. Киселева. М.: ВИМС, 2019. 426 с.
2. Fang Z. Z., Froes F., Zhang Y. Extractive Metallurgy of Titanium: Conventional and Recent Advances in Extraction and Production of Titanium Metal. USA: Elsevier, 2019. 436 p.
3. Dubenko K. A., Nikolenko M. V., Aksenenko E. V., Kostyniuk A., Likozar B. Mechanism, thermodynamics and kinetics of rutile leaching process by sulfuric acid reactions // Processes. 2020. Vol. 8. No. 6. Article 640. <http://doi.org/10.3390/pr8060640>.
4. Смороков А. А., Крайденко Р. И. Получение диоксида циркония с использованием фторидов аммония // Ползуновский вестник. 2017. №3. С. 126–131.
5. Smorokov A. A., Kantaev A. S., Borisov V. A. Research of titanomagnetite concentrate decomposition by means of ammonium fluoride and ammonium hydrogen fluoride // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2143. Article 020022. <http://doi.org/10.1063/1.5122921>.

6. Дмитриев А. Н., Смороков А. А., Кангаев А. С., Никитин Д. С., Витькина Г. Ю. Фтораммонийный способ переработки титановых шлаков // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. № 64 (3). С. 178–183. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-178-183>.

7. Grate J. W., Gonzalez J. J., O'Hara M. J., Kellogg C. M., Morrison S. S., Koppelaar D. W., Chan G. C.-Y., Mao X., Zorba V., Russo R. E. Solid matrix transformation and tracer addition using molten ammonium bifluoride salt as a sample preparation method for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // Analyst. 2017. Vol. 142. No. 18. P. 3333–3340. <http://doi.org/10.1039/c7an00777a>.

8. O'Hara M. J., Kellogg C. M., Parker C. M., Morrison S. S., Corbey J. F., Grate J. W. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis // Chemical Geology. 2017. Vol. 466. P. 341–357. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>.

9. Sachkov V. I., Nefedov R. A., Orlov V. V., Medvedev R. O., Sachkova A. S. Hydrometallurgical processing technology of titanomagnetite ores // Minerals. 2018. Vol. 8. No. 1. Article 2. <http://doi.org/10.3390/min8010002>.

УДК 621.762.224. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.86.93.023

ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОБОЧНЫХ ТИТАНОМАГNETИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РУД ВОЛКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

К. В. Булатов¹, Г. И. Газалева¹, Е. Г. Дмитриева¹, Ю. А. Чесноков²

(1 – АО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, gazaleeva_gi@umbr.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия)

Аннотация. В статье рассмотрены проблемы переработки побочного продукта обогащения медно-титаномagnetитовых руд Волковского месторождения. В частности, были проведены исследования по получению обожженных окисленных окатышей со следующим химическим составом: $Fe_{\text{общ.}} - 59,9\%$, $FeO - 0,33\%$, $S_{\text{общ.}} 0,015\%$, $TiO_2 - 6,32\%$, $V_2O_5 - 1,35\%$, и показано, что они пригодны только для использования при газовом восстановлении в шахтных печах. Также в результате проведения процесса металлизации были получены металлизированные гранулы с содержанием железа общего $92,5\%$, которые пригодны для последующего использования в электропечах.

В настоящее время Волковское месторождение – самое крупное на Урале месторождение, которое содержит комплексные медно-железо-титановые руды. Согласно проекту АО «Святогор» по разработке третьей очереди Волковского месторождения, предусматривается переработка 10 млн т руды в год на обогатительной фабрике с получением медного концентрата, при этом выделяется побочный продукт – титаномagnetитовый концентрат с содержанием железа общего более 61 % в объеме 1,4 млн т в год. Таким образом, вопрос его переработки с целью получения кондиционного сырья для металлургического передела является весьма актуальным.

Задачей исследований, проведенных АО «Уралмеханобр» и ИМЕТ УрО РАН, было определение наиболее эффективной технологии переработки получаемого титаномagnetитового концентрата Волковского месторождения. Исследовались три основных направления работы – изучение возможности использования железного концентрата без предварительной обработки, рассмотрение различных вариантов окускования концентрата, исследование возможности применения окускованного сырья в доменной и сталеплавильных печах. Для проведения исследований использовалась проба железного концентрата с содержанием $Fe_{\text{общ.}} - 61,7\%$, $TiO_2 - 6,10\%$, $Cu - 0,024\%$, $P - \text{менее } 0,014\%$, $S - \text{менее } 0,11\%$. Содержание частиц крупностью менее 45 мкм составляло 85,0%. Согласно содержанию оксида титана в концентрате, он относится к среднетитанистым рудам [1].

Первое направление исследований в данной статье не рассматривается. Вторым направлением переработки волковского концентрата было исследование процессов окускования, в частности, получение обожженных окисленных окатышей.

По результатам проведенных исследований процессов сушки, окисления и обжига окатышей было установлено, что при обжиге окатышей по температурному режиму, соответствующему их термо-

обработке на конвейерной обжиговой машине, прочность верхнего слоя окатышей составляет свыше 300 кг/окатыш, при этом прочность остальных слоев (среднего и нижнего) составила менее 200 кг/окатыш. Полученные значения ниже требований к годным окатышам для доменного передела: 250 кг/окатыш [2]. Необходимо отметить, что увеличение времени выдержки при температуре, характерной для нижнего слоя (1250 °С), не привело к повышению прочности окатышей. Таким образом, для окисленных окатышей, получаемых из концентрата Волковского месторождения, режим обжига, соответствующий конвейерным обжиговым машинам, не пригоден.

С другой стороны, проведенный обжиг окатышей по температурному режиму, соответствующему их термообработке на установке «решетка – трубчатая печь – охладитель» (РТП), показал, что прочность получаемых в этом случае окатышей составляет свыше 250 кг/окатыш при температурах обжига от 1250 °С. Поэтому для получения высокопрочных обожженных окисленных окатышей можно рекомендовать использовать установку РТП. Также в ходе проведения работ было определено несколько оптимальных режимов работы установки РТП, например, плавный нагрев окатышей после решетки со скоростью 25 °С/мин до температуры 1250 °С и выдержка при этой температуре от 15 до 20 мин. По результатам обжига получены окатыши с содержанием $Fe_{\text{общ}}$ – 59,9%, FeO – 0,33%, $S_{\text{общ}}$ – менее 0,015%, TiO_2 – 6,32%, V_2O_5 – 1,35%, пористость годных окатышей при этом составила 15,5%.

С целью определения возможности использования полученных обожженных окатышей в доменных печах или в шахтных печах газового восстановления типа Midrex было проведено определение их основных металлургических характеристик. В ходе испытаний было установлено, что восстановимость окатышей по ГОСТ 19575-84 находится в интервале 44–51%. Полученный показатель меньше средних значений восстановимости окатышей для других ГОКов, который обычно находится в пределах 75–90% [2]. Определение горячей прочности окатышей (индекс LTD +6,3 мм) по ГОСТ 24765-81 для пробы окисленных окатышей показало, что она составляет всего 28%, что гораздо ниже требований к доменным окатышам – 60–70% [2]. С другой стороны, определение температурного интервала размягчения и плавления исследуемых окатышей по ГОСТ 26517-85 составило 200–250 °С, что находится в рекомендуемом интервале значений для этого вида железорудных материалов [2].

По мнению авторов, причинами получения низких значений показателей восстановимости и горячей прочности для обожженных окисленных окатышей, вероятно, являются структурные и минералогические особенности окомкования и обжига титаномагнетитового концентрата Волковского месторождения, такие как низкая пористость и тонкая вкрапленность титана в железосодержащих фазах. По мнению авторов, эти особенности концентрата как раз и затрудняют процесс восстановления оксидов железа и обуславливают разрушение связки в процессе нагрева и механических нагрузок. Таким образом, обожженные окисленные окатыши непригодны для прямого использования в доменном производстве, но возможно их использование для газового восстановления в процессе Midrex, так как по холодной прочности они соответствуют его требованиям [3].

Также был рассмотрен второй вариант получения окускованного сырья из титаномагнетитового концентрата Волковского месторождения, заключающийся в его прямом твердофазном восстановлении для получения металлизированных гранул и титаносодержащего шлака. В объем работ входили лабораторные исследования по металлизации брикетов, изготовленных из концентрата Волковского месторождения, угля с добавкой флюсов (извести, карбоната натрия, фторида кальция). Опыты проводились в камерной печи, в которой брикеты нагревали до температуры 1450 °С, что соответствует температурному режиму подовых печей для металлизации. В результате опытов были получены металлические гранулы и титаносодержащий шлак.

Химический анализ полученных металлических гранул показал, что содержание $Fe_{\text{общ}}$ в них без добавки флюсов составляет 94,2%, при этом степень извлечения железа в металл – 96,8% (рис. 1, а). Для офлюсованных брикетов содержание железа в гранулах понижается и составляет от 89,8 до 92,9%, однако степень извлечения железа в металл выше – до 99,3%, в первую очередь за счет снижения вязкости образующихся шлаков, что приводит к улучшению условий разделения металла и шлака. Анализ распределения титана и ванадия по продуктам металлизации брикетов показал, что содержание TiO_2 в шлаках составляет 21,5% при проведении металлизации без добавки флюсов, а остаточное содержание в металле в пересчете на TiO_2 – не более 0,6%. Извлечение оксида титана в шлак выше 90%.

Влияние добавки флюсов в брикеты на поведение оксидов титана и ванадия неоднозначно. Так, например, добавка фторида кальция повышает TiO_2 в шлаке до 24,8%, при извлечении 99,7%. С другой стороны, добавка чистой извести, как и соды, немного снижает показатель извлечения оксида титана в шлак и составляет 98–98,5% (содержание в шлаке от 19 до 22,5%), при этом в металле остается

до 1,3% TiO_2 . Также полученные значения извлечения ванадия из шлака в металл составили от 62% без добавки флюсов до 86% при добавке CaF_2 при содержании в металле 0,39% чистого ванадия, при этом в шлаке содержится 1,0–1,5% V_2O_5 . По мнению авторов, такое поведение оксидов титана и ванадия связано в первую очередь с образованием в процессе восстановления брикетов устойчивых соединений оксида титана с оксидами кальция и натрия [4]. Так как эти соединения имеют температуру плавления значительно ниже температуры протекания основного процесса восстановления железа, то часть оксидов титана из шлака успевают вновь перейти в металлические гранулы за счет своей растворимости.

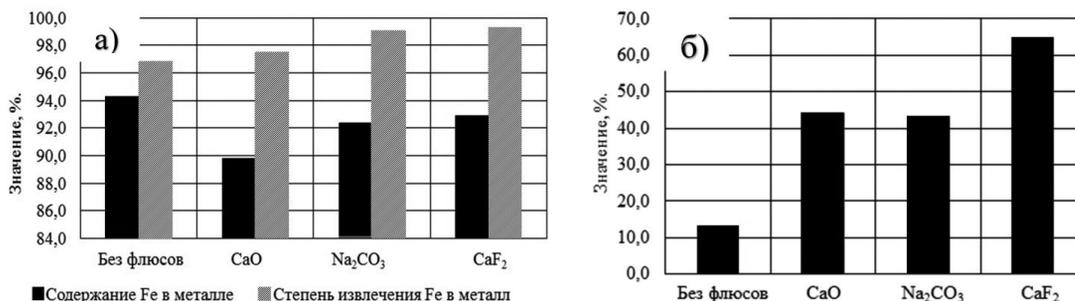


Рис. 1. Зависимость параметров металлизации от добавки различных флюсов: а – содержания и степени извлечения железа в гранулы; б – степени десульфурации металлического продукта

Одной из главных проблем процесса твердофазного восстановления брикетов и окатышей с добавкой угля является высокое содержание серы в конечном продукте – металлических гранулах – до 0,6%. Известно [5], что для проведения эффективного процесса десульфурации при металлизации в исходную шихту необходимо вносить следующие десульфураторы – известь CaO , фторид кальция CaF_2 и соединения натрия или их смеси. Кроме того, внесение последних добавок – фторида кальция и соединений натрия позволяет обеспечить высокую жидкотекучесть шлаков. Результаты проведенных опытов показали (рис. 1, б), что при восстановлении брикетов без добавки флюсов степень десульфурации очень низка и составляет всего 13%. При добавке CaF_2 степень десульфурации возрастает до 65%, при этом остаточное содержание серы в металле составляет 0,29%. С другой стороны, добавка CaO и соды в шихту приводит к снижению степени десульфурации до 40–43%. По мнению авторов, подобное поведение данных десульфураторов связано с тем, что во время образования шлака происходит не только процесс десульфурации, но и одновременный распад кристаллических соединений оксида кальция, оксидов ванадия, железа и титана, что приводит к значительному сокращению времени протекания процесса десульфурации металла. Кроме того, как было указано выше, часть CaO и Na_2O остается связана с оксидами титана, т. е. в недоступной форме для прохождения данного процесса.

Сопоставление результатов опытов по металлизации рудугольных брикетов, полученных из титаномагнетитового концентрата Волковского месторождения, показало, что наилучшие показатели были получены при добавке фторида кальция CaF_2 – содержание железа в металле составило 92,9% при степени его извлечения 99,3%, степень десульфурации 65% при конечном содержании серы в гранулах 0,29%, степень извлечения ванадия в металл 0,86, извлечения оксида титана в шлак 99,7%. Таким образом, в результате проведения опытов по твердофазной металлизации были получены металлические гранулы с содержанием железа от 92 до 95%, углерода до 2,6% и серы менее 0,3%. Химический состав гранул позволяет применять их в процессе электроплавки.

Третьим основным направлением изучения способов переработки титаномагнетитового концентрата Волковского месторождения, выполненного ИМЕТ УрО РАН, являлось исследование возможности применения полученного окисленного сырья (окатышей и металлических гранул) в дальнейшем металлургическом переделе. Проведенный анализ ранее выполненных работ по переработке титаномагнетитов [6, 7] и собственные лабораторные исследования позволили выявить четыре основных варианта дальнейшей пирометаллургической переработки окисленных окатышей и металлизированных гранул:

- 1) получение обожженных окисленных окатышей в установке «решетка – трубчатая печь – охладитель» с их последующей передачей на ОАО «НТМК» в дополнение к окатышам Качканарского ГОКа;
- 2) получение обожженных окисленных окатышей в установке «решетка – трубчатая печь – охладитель» с последующим использованием в качестве гарнисажеобразующей добавки в различных плавильных агрегатах;

3) получение металлизированных гранул по технологии твердофазного восстановления железорудогольных брикетов в подовой вращающейся печи с дальнейшим использованием вместо металлического лома с одновременным получением титанового шлака с содержанием TiO_2 от 19,5 до 24,8%;

4) получение обожженных окисленных окатышей в установке «решетка – трубчатая печь – охладитель» с последующим использованием в технологии газовой металлизации обожженных окатышей и применением металлизированных окатышей для получения природно-легированной ванадием стали и ванадиевого шлака в руднотермической плавке и последующим конвертированием металла по ду-плекс-процессу.

Первые два варианта предполагают только строительство фабрики производства окисленных окатышей, что значительно сокращает капитальные затраты на общий передел. Однако, по мнению авторов, объемы потребления гарнисажеобразующей добавки невелики и составляют всего 100–150 тыс. т в год, что очень мало по сравнению с предполагаемым выпуском титаномагнетитового концентрата всей новой Волковской фабрикой – до 1,4 млн т в год. Также было проведено сравнение преимуществ и недостатков вариантов 3 и 4, которое показало, что строительство фабрики только для технологии металлизации в подовых печах железорудогольных титаномагнетитовых брикетов будет значительно дешевле технологии получения стали и ванадиевого шлака по варианту 4. Однако получаемая товарная продукция по варианту 4 явно более ликвидна, и эти процессы широко применяются в металлургии в настоящее время.

Таким образом, по результатам проведенных исследований и анализа перспектив переработки побочного титаномагнетитового концентрата Волковского месторождения было установлено, что наиболее перспективной является технология, при которой обожженные окисленные окатыши, получаемые на установке РТП, перерабатываются в руднотермической печи и конвертерах с их предварительным газовым восстановлением в шахтных печах.

Список литературы

1. Изоитко В. М. Технологическая минералогия и оценка руд / В. М. Изоитко. СПб.: Наука, 1997. 582 с.
2. Дмитриев А. Н. Основы теории и технологии доменной плавки / А. Н. Дмитриев и др. М.: Металлургия, 2005. 546 с.
3. Ярошенко Ю. Г. Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии черной металлургии / Ю. Г. Ярошенко, Я. М. Гордон, И. Ю. Ходоровская. Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. 670 с.
4. Садыхов Г. Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана: автореф. дис.... д-ра техн. наук: 05.16.02 / Садыхов Г. Б. М., 2001. 48 с.
5. Пат. 2271395 Российская Федерация. С21В 13/00. Способ производства гранулированного металла (первородного металла) / ИТО Сузо, ЦУГЕ Осаму; заявитель и патентообладатель КАБУСИКИ КАЙСЕ КОБЕ СЕЙКО СЕ (JP). № 2004101052/02, заявл. 13.06.2002; опубл. 20.05.2005. Бюл. № 7.
6. Резниченко В. Л. Титаномагнетиты: месторождения, металлургия, химическая технология / В. А. Резниченко, Л. И. Шабалин. М.: Наука, 1989. 277 с.
7. Смирнов Л. А. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов / Л. А. Смирнов, Ю. А. Дерябин, С. В. Шаврин. Челябинск: Металлургия, 1990. 256 с.

УДК 669.871.094.23; 669.721.17. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.88.94.024

УТИЛИЗАЦИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ЛОМА И ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

*В. М. Скачков, Л. А. Пасечник, С. А. Бибанаева, И. С. Медянкина, Н. А. Сабирзянов
(ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, skachkov@ihim.uran.ru)*

Алюминиевый лом не всегда может быть рассортирован для переплавки на качественный сплав, перспективным методом утилизации является переработка лома разнородных алюминиевых сплавов на водород и наноразмерный глинозем. При этом получающийся водород будет иметь высокую чистоту [1], единственная примесь – пары воды. Стоимость такого водорода составит 4–8\$ за кг, складывается из стоимости воды, небольшого количества галлиевого сплава, которого расходуется крайне

мало, и лома алюминия, что всего лишь в ~2,0 раза превышает стоимость синтеза водорода в результате крекинга углеводородов (1,7\$ за кг) и сопоставимо со стоимостью получения водорода электролизом (5–10\$ за кг) [2]. В ИХТТ УрО РАН разработан метод получения водорода разложением воды активированным алюминием [3]. Для активации алюминия хорошие результаты показали сплавы галлия, находящиеся в жидком состоянии при комнатной температуре [4], их эффективность оценивалась по скорости выделения водорода при двух различных температурах в начале процесса (табл.). Чистый галлий без нагрева до его расплавления не активирует алюминий.

Таблица

Скорость выделения водорода разложением воды при контакте алюминия с галлием и галлиевыми сплавами

№	Контакт Al со сплавами Ga	Скорость выделения водорода, $\text{дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}$	
		начальная температура 20 °С	начальная температура 40 °С
1	Ga	–	83
2	92Ga-8Sn	5,5	80
3	79Ga-21In	4,5	72
4	66Ga-22In-12Sn	4,8	85

При качественном покрытии слитка алюминия (10 г) сплавом Ga-Sn (площадь 4 см^2) и помещении его в дистиллированную воду (100 мл) взаимодействие начиналось сразу, в течение 4 мин вода нагревалась с 25 до 90 °С, а слиток алюминия распадался на части (рис. 1), практически вся вода переходила в водород и коллоид гидроксида алюминия, имеющий наноразмеры после высушивания на воздухе (рис. 2). Для нанесения сплава 92Ga-8Sn, как и другого жидкого галлиевого сплава, имеется только одно затруднение – защитная оксидная пленка на алюминии, которая препятствует контакту между металлами. Оксидный слой можно удалять как механическим, так и химическим путем, и тогда жидкий галлиевый сплав растекается по поверхности и сразу начинает проникать в межзеренное пространство, образуя галламу алюминия и разрушая структуру (рис. 3).

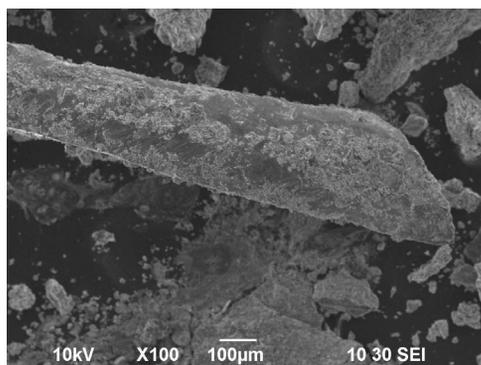


Рис. 1. Микрофотография осколка после рассыпания алюминиевого слитка при взаимодействии с водой

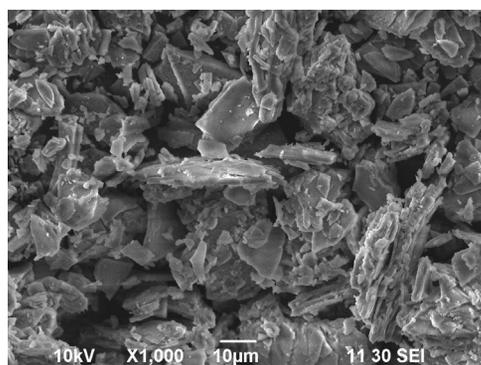


Рис. 2. Микрофотография гидроксида алюминия после сушки на воздухе

После контакта с водой начинается реакция: $\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 1,5\text{H}_2 + 99,3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, которая уже через 1 мин протекает очень бурно, разрушение также идет вглубь межзеренного пространства

и по поверхности (рис. 4, 5), почти не покрываясь гидроксидом алюминия, который удаляется с поверхности образующимся водородом.

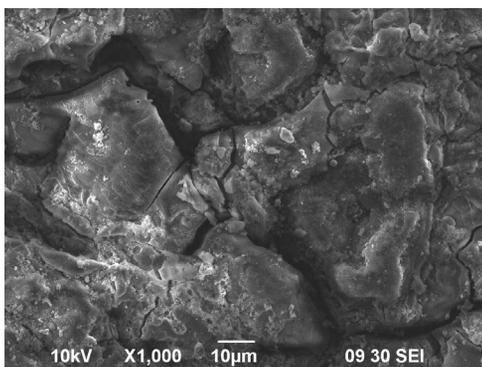


Рис. 3. Микрофотография слитка алюминия, обработанного жидким сплавом Ga-Sn

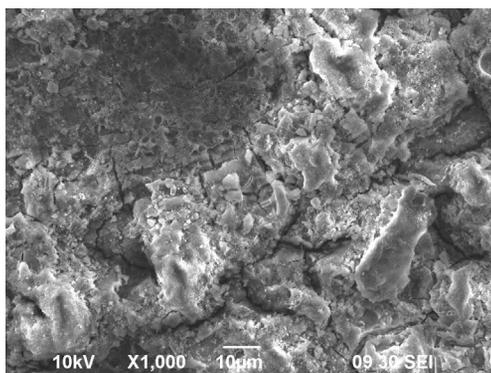


Рис. 4. Микрофотография слитка алюминия, обработанного жидким сплавом Ga-Sn после контакта с водой в течение 1 мин

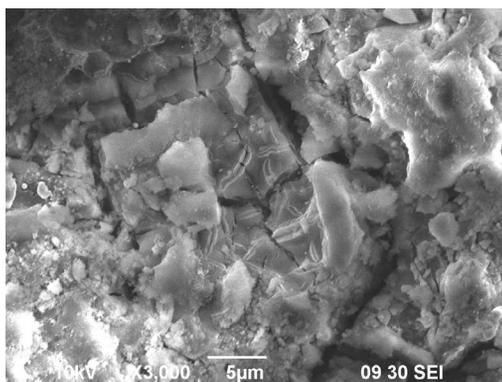


Рис. 5. Микрофотография поверхности слитка алюминия, обработанного жидким сплавом Ga-Sn после контакта с водой в течение 1 мин

Из 1 кг алюминиевого лома теоретически может быть получено 1,145 м³ водорода, 2,89 кг гидроксида алюминия с выделением 3650,7 ккал тепла, для чего потребуется 2 дм³ воды. Покрытые жидким галлиевым сплавом куски лома или слитки алюминия могут храниться очень долго, а для предотвращения контакта с водой, а также с водяными парами хранить активированный алюминий необходимо в герметичной, лучше полиэтиленовой таре. Такой материал сразу готов для разложения воды с получением особочистого водорода. Образующийся гидроксид алюминия годен для использования как в химической, так и в металлургической промышленности.

Список литературы

1. Meroueh L., Eagar T. W., Hart D. P. Effects of Mg and Si doping on hydrogen generation via reduction of aluminum alloys in water // ACS Applied Energy Materials. 2020. V. 3. №2. P. 1860–1868. <https://DOI.ORG/10.1021/ACSAEM.9B02300>.

2. Stojic D. L., Marceta M. P., Sovilj S. P., Miljanic S. V. S. Hydrogen generation from water electrolysis-possibilities of energy saving // J. Power Sources. 2003. V. 118. № 12. P. 315–319.
3. Яценко С. П., Скачков В. М., Шевченко В. Г. Получение водорода разложением воды активированным алюминием // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. Вып. 1. С. 35–38.
4. Яценко С. П., Пасечник Л. А., Скачков В. М. Галлий: Технологии получения и применение жидких сплавов. М.: РАН, 2020. 344 с.

УДК 542.61:547.235:546.65. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.61.85.025

О ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ РЗМ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ СРЕД ГИДРАЗИДАМИ α -РАЗВЕТВЛЕННЫХ ТРЕТИЧНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ФРАКЦИИ C_{15} - C_{19}

В. А. Никитина¹, А. В. Радушев¹, Л. Г. Чеканова¹, А. Г. Касиков²

(1 – Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Пермский край, Россия, v.al.nik@yandex.ru; 2 – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, Мурманская область, a.kasikov@ksc.ru)

Редкоземельные элементы (РЗЭ) играют важную роль в быстро развивающихся инновационных областях промышленности, таких как экологически чистые энергетические технологии, нефтепереработка, электронные технологии [1]. Наибольшие мировые запасы редкоземельных металлов (РЗМ) сосредоточены на территории Китая: промышленность этой страны обеспечивает порядка 80% мирового потребления РЗЭ. Следующими за Китаем лидерами по запасам РЗЭ являются Россия и Канада, однако минеральное сырье России, представленное апатит-нефелиновыми и лопаритовыми рудами, значительно беднее китайского [2, 3].

Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд, в которых сосредоточена треть всех российских запасов РЗЭ, и фосфогипса (побочного продукта, образующегося при сернокислотном разложении апатита) весьма перспективна. Однако к настоящему времени подобная технология комплексной переработки апатит-нефелиновых руд отсутствует [3].

Ранее нами была установлена эффективность экстракции La^{3+} из сернокислых сред раствором гидразидов α -разветвленных третичных карбоновых кислот фракции C_{15} - C_{19} (ГД1519) в керосине с последующей рекстракцией растворами хлороводородной кислоты [4]. Целью данного исследования являлось изучение экстракции ГД1519 с другими представителями группы редкоземельных металлов.

Определение экстракционной емкости органической фазы. Экстракционную емкость органической фазы, представленной раствором 0,5 моль/л ГД1519 в керосине, определяли для Nd^{3+} , Gd^{3+} и Er^{3+} . В настоящее время широко используется разделение РЗМ по их экстракционному поведению на группы легких РЗМ (La, Ce, Pr, Nd), средних (Sm, Eu, Gd) и тяжелых (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y). Таким образом, для эксперимента были отобраны представители всех групп.

Наиболее эффективно из 0,3 моль/л водного раствора H_2SO_4 извлекается Nd^{3+} (С ~8 г/л), менее полно Gd^{3+} (С ~4,2 г/л) и Er^{3+} (С ~2,6 г/л) (рис.). При этом коэффициенты разделения пар элементов (β) составляют: $Nd^{3+}/Gd^{3+} = 5,3$; $Nd^{3+}/Er^{3+} = 20,7$; $Gd^{3+}/Er^{3+} = 3,9$, что указывает на большую селективность реагента в отношении легких РЗМ. Можно предположить, что стехиометрия комплексов легких и тяжелых Ln^{3+} , а также их устойчивость должны отличаться. Опираясь на полученные результаты, можно предположить, что соотношение металл/лиганд (M:L) в комплексах Ln^{3+} с ГД1519 может составлять 1:2 и 1:3 (на примере изотерм Gd^{3+} и Er^{3+}). Однако так как экстрагент ГД1519 является смесью гидразидов неокрбонных кислот различных фракций, он не может быть использован для установления точной стехиометрии комплексов.

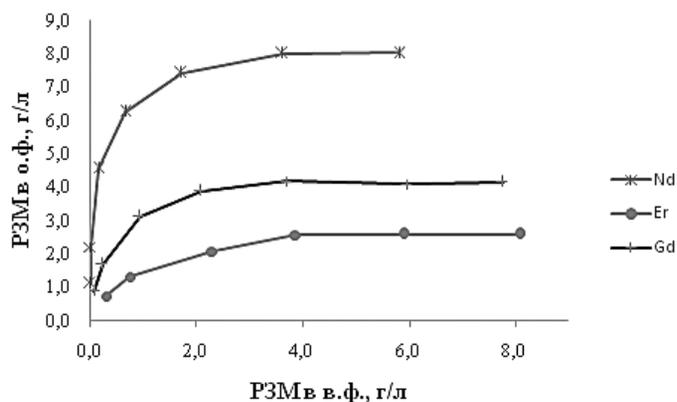


Рис. Изотермы распределения РЗЭ между фазами при экстракции раствором ГД1519 из 0,3 моль/л водного раствора H_2SO_4 ; $V_o:V_v = 1:1$; $C_{РЗЭ} = C_{ГД1519} = 0,5$ моль/л

Влияние сопутствующих элементов на извлечение РЗМ. Для изучения влияния примесей, часто встречающихся в природных источниках, на совместное извлечение ионов РЗЭ, на лабораторном каскаде экстракторов проводили извлечение из модельного раствора, приближенного по составу к реальным растворам выщелачивания фосфогипса.

Водная и органическая фазы находились в противотоке. Экстракционный каскад включал в себя 3 ступени экстракции, 1 ступень промывки экстракта и 3 ступени реэкстракции. В качестве экстрагента использовали раствор 0,5 моль/л ГД1519 в керосине, промывали экстракт 0,1 моль/л раствором H_2SO_4 , а реэкстрагировали ионы РЗМ 5 моль/л раствором HCl . Отношение органической и водной фаз при экстракции $V_o:V_v = 1:3$; при промывке и реэкстракции – $V_o:V_v = 3:1$.

Таблица

Содержание Ln^{3+} и сопутствующих элементов в модельном растворе и реэкстракте при экстракции ГД1519 0,5 моль/л в каскаде экстракторов

мг/л	Nd^{3+}	Gd^{3+}	Er^{3+}	Fe^{3+}	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Al^{3+}	P (из PO_4^{3-})	Mg^{2+}	Mn^{2+}
модельный раствор	722,0	30,8	4,8	6835	76,4	4577	1146	1061	5189	687	40,2
реэкстракт	6378	88,3	0,9	987,2	39,9	128,0	25,0	6,3	388	0,6	1,0

Из данных видно, что в ходе эксперимента содержание Nd^{3+} в реэкстракте по сравнению с исходным раствором существенно возросло (с 0,72 до 6,4 г/л), практически втрое увеличилась концентрация Gd^{3+} . Переход Er^{3+} в реэкстракт в этих условиях был минимален. Содержание примесей в реэкстракте снизилось более чем на 90% по сравнению с их содержанием в исходном растворе.

Таким образом, использование экстрагента ГД1519 позволяет эффективно выделять и концентрировать из сернокислых растворов РЗМ легкой и средней группы, отделяя их от основной массы примесных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00039 А.

Список литературы

1. Jianliang Wang, Meiyu Guo, Mingming Liu, Xinqiang Wei. Long-term outlook for global rare earth production // Resources Policy. 2020. V. 65. 101569. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101569>.
2. Михайлов В. А. Редкоземельные руды мира: Геология, ресурсы, экономика: монография. Киев: Киевский университет, 2010. С. 69.
3. Поляков Е. Г. Металлургия редкоземельных металлов: учебное пособие для вузов / Е. Г. Поляков, А. В. Нечаев, А. В. Смирнов. 2-е изд., стер. М.: Издательство Юрайт, 2021. 501 с.
4. Радушев А. В., Никитина В. А., Батуева Т. Д. Гидразиды α -разветвленных третичных карбоновых кислот как экстрагенты ионов редкоземельных металлов из сульфатных сред // ЖПХ. 2021. Т. 94. Вып. 5. С. 590–595. <https://doi.org/10.31857/S0044461821050066>.

БРИКЕТИРОВАНИЕ ДОМЕННОГО И КОНВЕРТЕРНОГО ШЛАМА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОБЕСЦИНКОВАНИЯ

А. Нарембекова¹, Б. Б. Катренов², К. Жумашиев²

(1 – КарГУ, Караганда, Казахстан, spk-kru@mail.ru; 2 – ХМИ им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан)

Производство стали двустадийным способом с предварительной выплавкой чугуна из железных руд сопровождается образованием большого количества промышленных отходов, к числу которых относятся шламы газоочисток доменного и конвертерного цехов. Учитывая высокое содержание железа в шламах, особенно в конвертерных, экономически целесообразным является их возврат в производственный цикл на стадию агломерации железорудного сырья. Однако по причине повышенного содержания цинка (более 0,5%) лишь небольшой объем шламов может быть использован в производстве агломерата, большая часть вывозится в отвал. Рост шламовых отходов в отвалах оказывает негативное влияние на окружающую среду. Переработка шламов, предусматривающая их обесцинкование, позволит снизить потери железа в отвалах и объем шламовых накоплений в окружающей среде.

Цинк в шламах содержится в таких соединениях, как оксид цинка ZnO и франклинит $ZnFe_2O_4$. Проведенные поисковые эксперименты выявили возможность удаления цинка из шламов восстановительно-хлорирующим обжигом. Перед обжигом шламы подвергались окускованию на лабораторном прессе с получением брикетов в форме цилиндра диаметром 0,012 м и высотой 0,01 м, которые затем подвергались сушке нагретым воздухом (рис. 1).



Рис. 1. Полученные брикеты

Ранее было замечено, что подсушенные брикеты, полученные только из конвертерного шлама, через некоторый промежуток времени самопроизвольно разрушаются. В ходе поиска решения данной проблемы было установлено, что подсушенные брикеты, полученные из смеси доменного и конвертерного шламов, сохраняют свою форму продолжительное время. Обжиг брикетов проводили в лабораторной трубчатой печи сопротивления (800 °С), при этом в качестве реагентов использовались углерод и хлорид аммония NH_4Cl . Степень удаления цинка достигала 80%, а выделяемые возгоны содержали оксид цинка ZnO и хлорид цинка $ZnCl_2$.

Наиболее подходящими агрегатами для проведения обжига шламов в промышленных масштабах являются печи шахтного типа, имеющие такие преимущества перед вращающимися печами, как простота конструкции, отсутствие вращающихся деталей, низкий пылевывнос, компактность [1]. Окускование шламов является необходимой операцией перед загрузкой их в печи шахтного типа. Как показано в работе [2], из возможных способов окускования шламов целесообразнее применить брикетирование, так как при переработке брикетов в печах шахтного типа объем выбросов диоксида углерода в атмосферу ниже, чем при переработке окатышей. При этом большое значение имеет получение брикетов, прочностные характеристики которых должны позволять выдерживать нагрузки, возникающие при транспортировке и перегрузках, а также при переработке в печи обжига. Здесь наиболее важным является определение условий получения брикетов с достаточной статической прочностью, поскольку статическая нагрузка в промышленных условиях является основной (в бункерах, штабелях, сушильных, обжиговых и плавильных печах). Для определения условий получения брикетов с достаточной статической прочностью проведены опыты по брикетированию смеси доменного (4,75% Zn) и конвертерного (1,13% Zn) шламов. По результатам опытов разработана математическая модель статической прочно-

сти, позволяющая рассчитать количество целых (неразрушенных) брикетов (доли ед.) после воздействия статической нагрузки с заданным числовым значением.

Опыты по брикетированию и сушке смеси конвертерного шлама и хлорида аммония (100 г шлама + 3 г NH_4Cl) со смесью доменного шлама с хлоридом аммония (100 г шлама + 12 г NH_4Cl) при соотношении 1:1 проводились по плану пятифакторного эксперимента на четырех уровнях, составленному по методу вероятностно-детерминированного планирования эксперимента [3]. Варьируемыми факторами являлись температура (100–160 °С) и продолжительность сушки (10–40 мин), а также расход связующего (0–15% от массы шлама), в качестве которого была использована глина.

Статическая прочность, она же выход целых брикетов (в долях единицы), рассчитывалась согласно вероятностной теории прочности конгломератов [4], по энергостохастической формуле:

$$P_c = 0,5 \left(\frac{2 m_G g}{\pi d \rho_c} \right)^6, \quad (1)$$

где P_c – выход целых брикетов при статической нагрузке (доли единицы); m_G – масса статической нагрузки на брикет, кг; $g = 9,82 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения; d – размер брикета, м; ρ_c – эффективное поверхностное натяжение или энергия поверхности разрушения при статической нагрузке, $\text{Н/м} = \text{Дж/м}^2$.

Помимо выражения статической нагрузки через массу груза m_G , она может быть выражена и через вес слоя над брикетом, причем этот вид нагрузки в промышленных условиях является основным (в бункерах, штабелях, сушильных, обжиговых и плавильных печах). В этом случае общая формула для расчета статической прочности брикетов запишется как

$$P_c = 0,5 \left(\frac{2 d \gamma h_c}{\pi \rho_c} \right)^6, \quad (2)$$

где h_c – высота слоя, м; γ – насыпная масса брикетов, кг/м^3 .

Формула (2) позволяет рассчитать вероятность разрушения брикета в зависимости от высоты слоя и тем самым определить допустимую высоту слоя брикетов, при которой вероятность разрушения брикетов, находящихся в самом нижнем слое, не превышает 20%.

Подсушенные брикеты испытывались на статическую прочность в каждом независимом опыте путем фиксирования разрушающей нагрузки для каждого из 10–15 брикетов, полученных в результате опыта с последующим определением средней разрушающей нагрузки ($\overline{m_G}$, кг), которая по смыслу соответствовала половинному выходу целых брикетов (вероятность сохранности, $P_c = 0,5$). При определении прочностных свойств окатышей применяли специальное устройство, одинаково пригодное для изучения статической и динамической прочности, имеющее емкость с дробью для плавного увеличения нагрузки в случае определения статической прочности и для падения этой емкости на окатыш при изучении динамической. Пересчет на эффективное поверхностное натяжение вели по обращенной формуле вероятностной прочности при статической нагрузке:

$$\rho_c^3 = \frac{2 \overline{m_G} g}{\pi d} \left(\frac{\ln 0,5}{\ln P_c} \right)^{1/6} = 6,26 \overline{m_G} / d, \quad (3)$$

где ρ_c^3 – поверхностное натяжение, рассчитанное непосредственно из экспериментальных данных, Дж/м^2 .

В формуле (3) в качестве размера d использовали единую эффективную величину, взятую как среднее геометрическое от трех его измерений, так как полное разрушение брикета происходит как объемное событие:

$$d = \sqrt[3]{0,012^2 \times 0,01} = 0,011 \text{ м.}$$

При этом расчетная формула (2) приняла следующий вид:

$$\rho_c^3 = 569,09 \overline{m_G}. \quad (4)$$

Условия и результаты опытов представлены в таблице 1.

Условия и результаты опытов по брикетированию смеси конвертерного и доменного шламов по экспериментальным (э) и расчетным (р) данным

	$t_c, ^\circ\text{C}$	$\tau_c, \text{мин}$	$q_{CB}, \%$	$\overline{m_G^Э}, \text{кг}$	$\overline{m_G^Р}, \text{кг}$	$\rho_c^э, \text{Дж/м}^2$	$\rho_c^р, \text{Дж/м}^2$
1	100	10	0	0,536	0,355	305,0	202,2
2	120	20	5	0,743	1,170	422,8	665,8
3	140	30	10	4,622	2,707	2630,3	1540,5
4	160	40	15	3,957	5,101	2251,9	2902,9
5	100	20	10	0,764	0,857	434,8	487,7
6	120	30	15	0,963	2,297	548,0	1307,4
7	140	40	0	2,693	2,007	1532,6	1142,0
8	160	10	5	1,113	1,453	633,4	826,8
9	100	30	0	0,580	0,673	330,1	382,9
10	120	40	5	1,908	1,892	1085,8	1077,0
11	140	10	10	1,062	1,429	604,4	813,5
12	160	20	15	2,872	3,153	1634,4	1794,5
13	100	40	10	1,605	1,386	913,4	789,0
14	120	10	15	2,048	1,213	1165,5	690,4
15	140	20	0	1,089	1,241	619,7	706,0
16	160	30	5	2,585	2,751	1471,1	1565,5

После обработки результатов опытов получены частные зависимости эффективного поверхностного натяжения от заданных факторов (рис. 2). Адекватность частных зависимостей определяли по коэффициенту нелинейной множественной корреляции R и его значимости t_R (табл. 2).

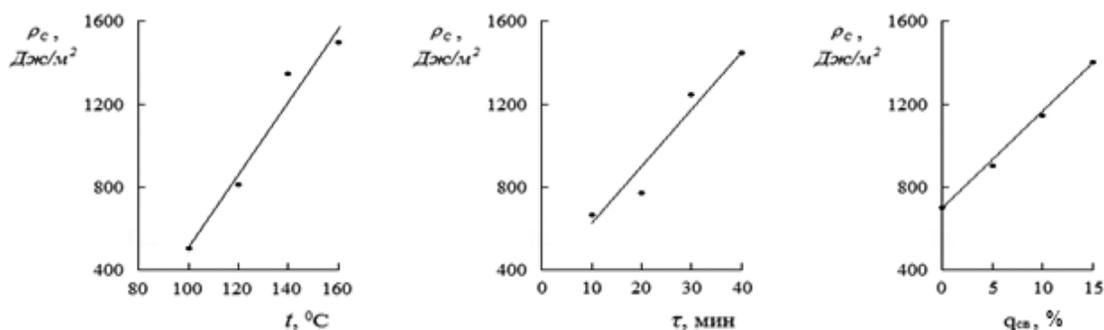


Рис. 2. Зависимости эффективного поверхностного натяжения подсушенных брикетов из смеси конвертерного и доменного шламов от заданных факторов

Таблица 2

Коэффициент корреляции R и его значимость t_R для частных зависимостей эффективного поверхностного натяжения подсушенных брикетов из смеси конвертерного и доменного шламов от заданных факторов

Частная зависимость	R	Условие $t_R > 2$	Значимость
$\rho_c = 17,7t_c - 1269$	0,97	22,86	значима
$\rho_c = 343 + 27,7\tau_c$	0,96	16,97	значима
$\rho_c = 700 + 46,7q_{CB}$	0,996	176,07	значима

Полученные частные зависимости были объединены в обобщенную зависимость эффективного поверхностного натяжения подсушенных брикетов:

$$\rho_c^p = 9,3 \times 10^{-7} (17,7t_c - 1269) \times (343 + 27,7\tau_c) \times (700 + 46,7q_{CB}), \quad (5)$$

$$R = 0,82, t_R = 8,61 > 2.$$

С учетом формулы (5) вероятностная модель статической прочности подсушенных брикетов из смеси конвертерного и доменного шламов имеет следующий вид:

$$P_c = 0,5 \left(\frac{61,1 \times 10^7 m_G}{(17,7t_c - 1269) \times (343 + 27,7t_c) \times (700 + 46,7q_{CB})} \right)^6 \quad (6)$$

Полученное уравнение (6) было использовано для расчета номограммы статической прочности (сохранности) брикетов при вариации статической нагрузки, расхода связующего, температуры и продолжительности сушки (табл. 3).

Таблица 3

Номограмма статической прочности подсушенных брикетов из смеси конвертерного и доменного шламов (P_c , доли ед.)

m_G , кг		1,0				2,0			
τ_c , мин		10	20	30	40	10	20	30	40
q_{CB} , %	t , °C								
0	100	0	0	0	0,13	0	0	0	0
	120	0	0,22	0,74	0,92	0	0	0	0
	140	0,18	0,83	0,96	0,99	0	0	0,09	0,51
	160	0,69	0,96	0,99	1,0	0	0,08	0,60	0,87
5	100	0	0	0,27	0,69	0	0	0	0
	120	0,09	0,77	0,95	0,99	0	0	0,03	0,38
	140	0,74	0,97	0,99	1,0	0	0,12	0,65	0,89
	160	0,94	0,99	1,01	1,0	0,01	0,63	0,91	0,97
10	100	0	0,18	0,71	0,91	0	0	0	0
	120	0,53	0,93	0,99	1,0	0	0,01	0,41	0,78
	140	0,92	0,99	1,0	1,0	0,01	0,57	0,89	0,97
	160	0,98	1,0	1,0	1,0	0,33	0,89	0,98	0,99
15	100	0	0,56	0,89	0,97	0	0	0	0,13
	120	0,81	0,98	1,0	1,0	0	0,22	0,74	0,92
	140	0,97	1,0	1,0	1,0	0,18	0,83	0,96	0,99
	160	0,99	1,0	1,0	1,0	0,69	0,96	0,99	1,0

Из номограммы следует, что наибольшей статической прочностью обладают брикеты из смеси конвертерного и доменного шламов, полученные при следующих условиях: $q_{CB} = 15\%$; $t_c = 160$ °C; $\tau_c = 40$ мин. Указанные условия окускования обеспечивают получение брикетов с достаточной статической прочностью. Насыпная масса брикетов, полученных при выбранных условиях окускования, составляет $1658,85 \text{ кг/м}^3$, а половинный выход сырых брикетов ($P_c = 0,5$) обеспечивается при статической нагрузке, равной $0,385$ кг. Подставляя значение насыпной массы полученных брикетов в формулу (2), получили формулу, позволяющую рассчитать сохранность нижнего слоя брикетов в зависимости от высоты слоя:

$$P_c = 0,5^{(0,039hc)^6} \quad (7)$$

Для того чтобы вероятность разрушения брикетов, находящихся в самом нижнем слое, не превышала 20%, высота слоя над ними должна быть не более 21 м.

На основании результатов, полученных в ходе опытов по брикетированию смеси конвертерного и доменного шламов, производилась подготовка указанных техногенных отходов к последующему обжигу в укрупненно-лабораторной печи шахтного типа. Остаточное содержание цинка в обожженных брикетах составило 0,6%, что дает возможность увеличить объем шламов, возвращаемых в производственный цикл.

Список литературы

1. Букетов Е. А., Малышев В. П. Технологические процессы шахтного обжига в цветной металлургии. Алма-Ата: Наука, 1973. 352 с.
2. Курунов И. Ф., Титов В. Н., Большакова О. Г. Анализ эффективности альтернативных путей рециклинга железосодержащих металлургических отходов // Металлург. 2006. № 11. С. 39–42.
3. Малышев В. П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Алма-Ата: Наука, 1977. 37 с.
4. Малышев В. П., Телешев К. Д., Нурмагамбетова А. М. Разрушаемость и сохранность конгломератов. Алматы: НИЦ «Гылым», 2003. 336 с.

РАЗРАБОТКА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛМАЛЫКСКОГО ГМК

М. Ш. Курбанов, М. Эрназаров, С. А. Тулаганов, У. М. Нуралиев, Ж. А. Панжиев

(Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У. А. Арифова АН Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан, kurbanov@iplt.uz)

Проблема переработки техногенных отходов горно-металлургического производства с извлечением ценных компонентов – одна из острых проблем этой отрасли. Это относится и к медеплавильному производству Алмалыкского ГМК (АГМК). Накопленные отходы в виде хвостов флотации и отвальных шлаков АГМК и постоянное увеличение их объемов создают большую проблему для окружающей среды, связанную с экологией, занятием тысяч гектаров сельхозугодий и т. п.

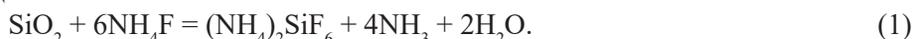
Известно, что медные шлаки являются дополнительным источником сырьевой базы, и вовлечение их в производство позволит дополнительно получать тысячи тонн цветных и драгоценных металлов, а также таких полезных компонентов, как кварц, каолин, и строительные материалы. К настоящему времени объем отвальных шлаков медеплавильного производства АГМК, содержащих Fe до 40%, меди – 0,7%, Au – до 0,4 г/т, Ag – 4,0 г/т и диоксида кремния SiO₂ – 35–40%, превышает 17 млн т. Ежегодный рост их объема составляет не менее 400 тыс. т, что делает проблему утилизации отходов данного предприятия весьма острой.

Целью данной работы является разработка эффективной технологии переработки медных шлаков и проведение ее опытно-промышленного испытания на разработанной установке.

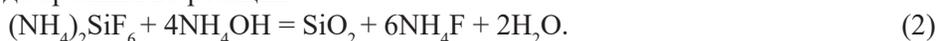
С этой целью в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз разработана опытно-промышленная установка для переработки техногенных образований АГМК с использованием фтороаммонийной технологии.

Исходя из того, что в составе медных шлаков АГМК содержание SiO₂ и железа в сумме составляет до 70%, в первую очередь предусмотрено отделение SiO₂ от основы шлака, т. е. его обескремнивание, во вторую очередь – извлечение железа магнитной сепарацией и на третьем этапе – получение коллективного концентрата цветных и благородных металлов с извлечением их стандартными металлургическими методами, применяемыми в АГМК.

Для обескремнивания шлаков применяется фторид аммония NH₄F (или бифторид (гидрофторид) аммония NH₄•HF₂), достаточно хорошо описанный в литературе [1, 2]. Количество NH₄F по стехиометрии подбирается таким образом, чтобы его хватило только на разложение SiO₂. Расплавы фторида аммония эффективно взаимодействует с SiO₂, и в результате образуется гексафторсиликат аммония (ГФСА) – (NH₄)₂SiF₆ по реакции:



ГФСА при нагревании возгоняется без разложения, а при температуре свыше 320 °С он сублимируется и полностью переходит в газовую фазу. При взаимодействии с аммиаком ГФСА гидролизуется и осаждается в виде диоксида кремния по реакции:



Получаемый фильтрацией из аммиачного раствора дисперсный порошок SiO₂ подлежит сушке, прокаливанию и может использоваться во многих отраслях промышленности.

После фильтрационного отделения SiO₂ остается раствор NH₄F, при выпаривании которого NH₄F кристаллизуется в NH₄•HF₂, т. е. реагент возвращается в начало технологического процесса для обескремнивания новой партии отходов. С учетом этого разработана принципиальная технологическая схема, которая приведена на рисунке 1.

Разработанная установка предназначена для проведения опытно-промышленного испытания вышеприведенной технологической схемы, получения высокодисперсного аморфного SiO₂ и коллективного концентрата ценных компонентов, содержащих цветные и благородные металлы.

Установка состоит из горизонтальной реакторной печи (РП) цилиндрической формы длиной 5 м с регулируемым наклоном к горизонту, из бункеров подачи исходного сырья и реагента, смесителя сыпучих материалов, абсорбера для улавливания аммиака, кристаллизатора для регенерации фторида

аммония, магнитного сепаратора для извлечения железа и т.д. Аппаратурно-технологическая схема установки показана на рисунке 2.

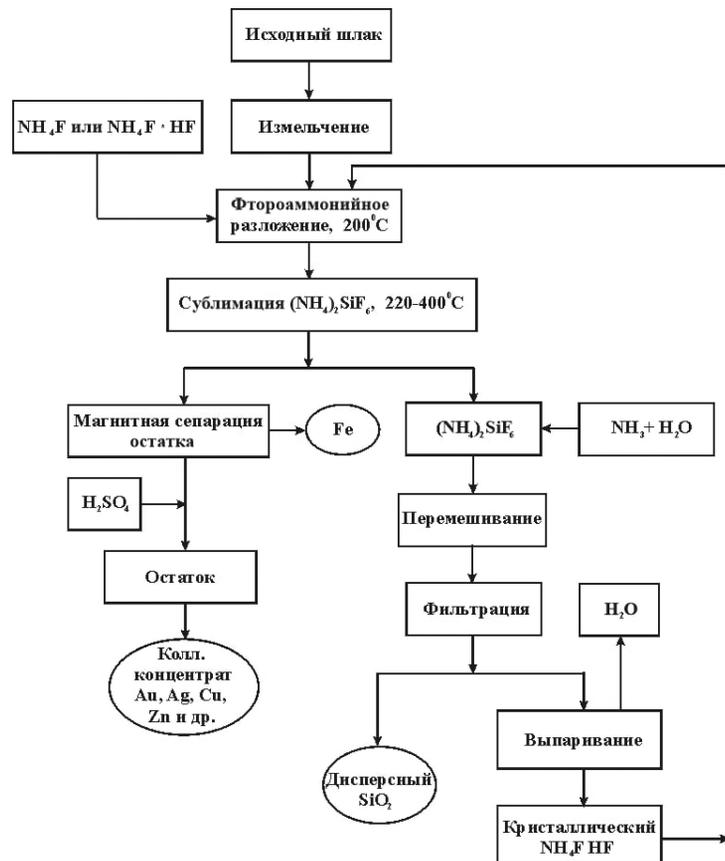


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема обескремнивания шлаков медного производства и получения коллективного концентрата ценных компонентов

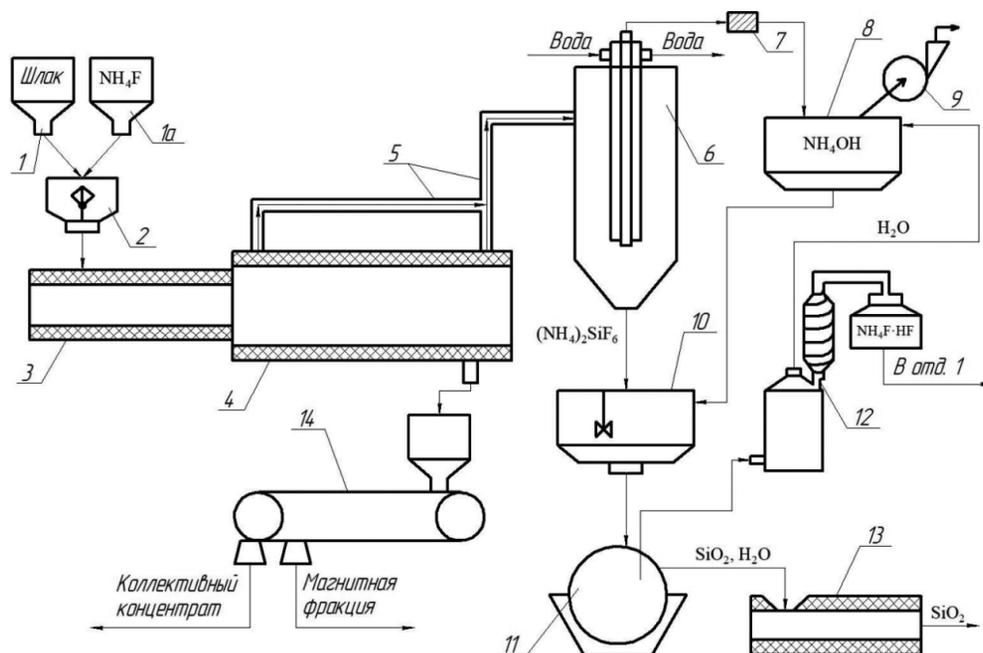


Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленной установки с использованием фтороаммонийной технологии:

1 и 1а – бункеры приема шлака и фторида аммония; 2 – смеситель; 3 – печь фторирования; 4 – сублиматор; 5 – трубка выхода газов и сублимата; 6 – гидроциклон (десублиматор); 7 – фильтр; 8 – абсорбер; 9 – всасывающий насос; 10 – аппарат для перемешивания; 11 – нутч-фильтр; 12 – кристаллизатор; 13 – печь для сушки; 14 – магнитный сепаратор

По конструкции сама РП, выполняющая функцию сублиматора, состоит из двух частей. Первая часть представляет собой неподвижную трубу размером 200x20 см со встроенным внутренним шнеком для перемещения смеси, состоящей из исходного сырья и реагента. Эта часть печи предназначена для предварительного нагрева до 200 °С и обеспечивает фторирование шлака. Вторая часть представляет собой вращающуюся трубу размером 300x30 см и предназначена для сублимации гексафторсилката аммония при 200–400 °С, образующегося в результате взаимодействия кремнезема SiO₂ шлака с фторидом аммония NH₄F по реакции (1). Причем вращающаяся часть РП изготовлена таким образом, что в процессе работы сохраняет свою форму правильного цилиндра и не искривляется при температуре 400 °С. Эти две части РП последовательно соединены, образуя единую герметичную систему.

РП снабжена нагревательными элементами, позволяющими регулировать температуру в зоне предварительного нагрева от 40 до 200 °С с градиентом температуры 1 °С/мин – 10 °С/мин и в зоне сублимации – от 200 до 400 °С. Продолжительность прохождения сырья по РП регулируется скоростями вращения шнека и трубы, а также наклоном РП к горизонту.

Смешивание газов и твердых продуктов сублимации усложняет процесс десублимации ГФСА и может привести к образованию силикагеля, что усложняет фильтрацию десублимированного ГФСА [3]. Поэтому в разработанной конструкции РП предусмотрена отдельная трубка для вывода газообразных продуктов, которая герметично соединена с отдельно охлаждаемым десублиматором, сконструированным и изготовленным в виде гидроциклона.

Проведенные испытания показали работоспособность изготовленной установки в соответствии с требованиями фтороаммонийной технологии. В данной установке предусмотрено также проведение опытно-промышленных испытаний применяемой технологии для переработки золошлаков тепловых электростанций и обескремнивания шлаков других предприятий горно-металлургической отрасли и получения коллективного концентрата ценных компонентов.

Список литературы

1. Дьяченко А. Н. Галоген-аммонийная технология переработки металлургических шлаков // Цветные металлы. 2005. № 5–6. С. 52–54.
2. Абдурахманов Б. М., Курбанов М. Ш., Тулаганов С. А., Эрнazarов М., Андрийко Л. С., Маринин А. И., Шевченко А. Ю. Синтез высокодисперсных порошков аморфного диоксида кремния из техногенных металлургических отходов // Узбекский физический журнал. 2021. Vol. 23. № 1. С. 65–74.
3. Dyachenko A. N., Kraydenko R. I. Technology of high purity silicon dioxide production // Towards Clean Metallurgical Processing for Profit, Social and Environmental Stewardship Proceedings of the 51 Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM 2012). Niagara, ON, Canada. 2012. P. 238–248.

УДК 658.567.1. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.17.61.028

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ

Д. И. Артюшевский, Е. А. Горшинева, Э. Ю. Георгиева

(Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, s202631@stud.spmi.ru)

При переработке фторapatита с последующим получением фторида алюминия побочным отходным продуктом является кремнегель, который загрязнен фторид-ионами и кристаллическим фторидом алюминия [1], в связи с чем он не представляет экономической ценности без дополнительной обработки. Так, например, ежегодно на территории предприятия «ФосАгро» (г. Череповец), крупнейшего производителя фосфорных удобрений, складировано свыше 40 тысяч тонн кремнегеля [2]. Тенденция увеличения объема производства фосфорных удобрений и отсутствие рынка сбыта кремнегеля в нужном количестве ведет к ухудшению экологической обстановки в связи с накоплением больших объемов техногенных отходов. Перспективный по своей сути кремнегель предлагается использовать во многих отраслях промышленности, например, для получения раствора силиката натрия, керамики [3], цеолита

структурного типа NaA [4–6], силиката кальция [7], добавки к цементам [8] и глине [9]. Однако эти направления использования ограничены тем, что данные материалы также легко можно получить по традиционной технологии. С другой стороны, сам основной материал кремнегеля – аморфный диоксид кремния является ценным сырьем, а его производство на территории Российской Федерации ограничено сложностью и дороговизной его получения, в связи с чем отечественные предприятия вынуждены использовать импортный аморфный диоксид кремния. Получение чистого продукта с высокой долей аморфного диоксида кремния из техногенного сырья является актуальной задачей на сегодняшний день.

В данной работе коллективом авторов был получен аморфный диоксид кремния с содержанием SiO_2 до 99,8% масс. Кремнегель подвергался очистке в присутствии щелочных и кислотных агентов. Концентрации кислот и щелочей варьировали от 0,1% до 25% масс. Очистка проводилась с использованием системы параллельных реакторов фирмы HEL. Наилучшие результаты были получены при использовании растворов серной кислоты, а полученные продукты по данным ИК-спектроскопии обладали достаточным количеством кислотных центров, для того чтобы рекомендовать полученный диоксид кремния для получения носителей катализаторов.

Список литературы

1. Vaičiukyniene D., Kantautas A., Vaitkevičius V., Sasnauskas V. Using of modified AlF_3 production waste in cement-based materials // *Medziagotyra*. 2009. V. 15. P. 255–261.
2. Tereshchenko I. M. Problems and perspectives of silica gel using in the large-tonnage productions // *Proceedings of BSTU. Belarusian State Technol. Univ.*, 2018. V. 2. P. 126–131.
3. Mamchenkov E. A.; Prokof'ev V. Y. Sodium silicate manufacturing from modified silica gel as by-product of aluminum fluoride // *ChemChemTech*. 2019. V. 62. P. 81–93. doi:10.6060/ivkkt.20196203.5949.
4. Vaičiukyniene D., Kantautas A., Vaitkevičius V., Jakevičius L., Rudžionis Ž., Paškevičius M. Effects of ultrasonic treatment on zeolite NaA synthesized from by-product silica // *Ultrason. Sonochem*. 2015. V. 27. P. 515–521. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.06.001.
5. Girskas G., Skripkiunas G., Šahmenko G., Korjajkins A. Durability of concrete containing synthetic zeolite from aluminum fluoride production waste as a supplementary cementitious material // *Constr. Build. Mater*. 2016. V. 117. P. 99–106. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.04.155.
6. Palubinskaite D. Technogenic materials for the synthesis of zeolites and KHS insulation materials (Doctoral thesis) // *Chemistry (Easton)*. 1998. P. 103.
7. Gineika A., Siauciuonas R., Baltakys K. Synthesis of wollastonite from AlF_3 -rich silica gel and its hardening in the CO_2 atmosphere // *Sci. Rep*. 2019. V. 9. P. 1–10. doi:10.1038/s41598-019-54219-6.
8. Vaičiukyniene D., Vaitkevičius V., Kantautas A., Sasnauskas V. Effect of AlF_3 production waste on the properties of hardened cement paste // *Medziagotyra*. 2012. V. 18.
9. Kubiliute R., Kaminskas R. The pozzolanic activity of calcined clay – silica gel composites // *Medziagotyra*. 2013. V. 19. P. 453–460. doi:10.5755/j01.ms.19.4.2300.

УДК 662.74. DOI 10.34923/technogen-ural.2021.42.53.029

КАВИТАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

А. Т. Ордабаева, М. Г. Мейрамов, З. М. Мулдахметов, А. М. Газалиев
(ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»,
г. Караганда, Казахстан, aigul_serik_kz@mail.ru)

В настоящее время сланцевую смолу подвергают обезвоживанию, дистилляции на отдельные фракции, из которых методами щелочной и кислотной экстракции, гидроочистки получают фенолы, бензол, пиридиновые основания, нафталин и другие химические продукты. Наиболее перспективными путями переработки сланцевой смолы и угля являются прямая гидрогенизация и кавитация. Прямая гидрогенизация – это универсальный способ получения из угля и сланцевой смолы ценных углеводородов и других продуктов, а кавитационная активация – один из перспективных методов стимулирования химических процессов получения жидких топлив из сланцевой смолы и угля, не привлекая термические

процессы. Извлечение фенолов из сланцевой смолы с использованием экстрагентов на основе водных растворов технического этанола концентрацией 70% проводилось в работе [1].

Целью данной работы является изучение влияния кавитационной обработки на сланцевую смолу Шубаркольского разреза.

Предварительно сланцевая смола была подвергнута кавитационной обработке с помощью роторно-пульсационного кавитатора РПК-1. Кавитатор создает осевую область низких давлений, достаточную для разрыва сплошности жидкости и появления парогазовой фазы при температуре 25 °С. На осевой линии создаётся зона практически 100% кипения жидкости с появлением парогазовых пузырьков и каверн максимальной геометрии. Это, в последующем, вне конструкции устройства, в области атмосферных давлений заставляет схлопываться парогазовые пузырьки, создавая мощные кавитационные зоны, не разрушая вихревой кавитатор. Данное устройство позволяет проводить кавитационную переработку разных жидкостей с максимальным расходом 4 м³/ч, при давлении 25 атм. Но по мере увеличения вязкости, расход через вихревой кавитатор будет падать. Пробу сланцевой смолы объемом 150 мл подвергали роторно-пульсационной кавитации при скорости перемешивания «3».

В исследовании компонентного состава исходной сланцевой смолы до и после кавитационной обработки использовался метод газожидкостной хроматографии на приборе «КристалЛюкс 4000» (Россия) [2]. Пробоподготовку фракции сланцевой смолы проводили следующим образом: 1 г растворили в 20 мл ацетона и высушили сульфатом натрия. 1 мл раствора разбавили до 10 мл и добавили 10 мкл внутреннего стандарта о-пиколин и флурантен с концентрацией 40 г/л. Концентрация стандартов в смоле составила 8 г/кг.

Условия хроматографирования:

- колонка: DB-5, 30 м × 0,25 мм × 0,5 мкм;
- газ: гелий, 0,8 мл/мин;
- термостат: 50 °С – 4 мин, 50–150 °С – 10 °С/мин, 150–300 °С – 20 °С/мин, 300 °С – 4 мин;
- испаритель: 250 °С.

В таблице и на рисунке 1 показан состав основных продуктов исходной сланцевой смолы до и после кавитационной обработки.

Таблица

Состав основных продуктов сланцевой смолы исходной и после кавитационной обработки

№	Компонент	Концентрация, %	
		исходной	после кавитации
1	Толуол	3,38	1,01
2	Фенол	4,63	1,39
3	2-метилфенол	3,31	0,99
4	4-метилфенол	7,45	2,23
5	2-этилфенол	1,60	0,48
6	2,4-диметилфенол	4,22	1,26
7	3-этилфенол	4,22	1,26
8	2,3-диметилфенол	2,46	0,74
9	2-этил-4-метилфенол	0,84	0,25
10	3,4-диметилфенол	0,84	0,25
11	нафталин	0,77	0,23
12	2,4,6-триметилфенол	0,21	0,06
13	2-пропилфенол	1,00	0,30
14	3-этил-5-метилфенол	2,77	0,83
Групповой состав: Фенолы		21,21	6,35

Как видно из таблицы, в составе продуктов после кавитационной обработки содержание фенолов уменьшилось с 21,21 до 6,35%. Это говорит о благоприятном воздействии кавитационной обработки на сланцевую смолу.

Была изучена кинематическая вязкость исходной сланцевой смолы до и после кавитационной обработки. Кинематическую вязкость фракции до 250 °С каменноугольной смолы определяли на вискозиметре ВЗ-4 (K = 0,94) и рассчитывали по методике [3]. При вискозиметрическом методе исследо-

вания измеряли время истечения исследуемого объекта. Для этого в чистый сухой вискозиметр ВЗ-4 ($K = 0,94$) наливали 100 см^3 сланцевой смолы, устанавливали вискозиметр вертикально и измеряли время истечения при температурах 313, 333, 353 К. После каждого измерения вискозиметр промывали 2–3 раза следующим по порядку образцом. После окончания измерений вискозиметр вынимали из термостата и выливали исследуемый объект. Среднее значение времени истечения растворителя воспроизводилось с точностью до 0,2–0,3 с. В данном исследовании определялась вязкость исходной смолы до и после каталитическо-кавитационной обработки (рис. 2).

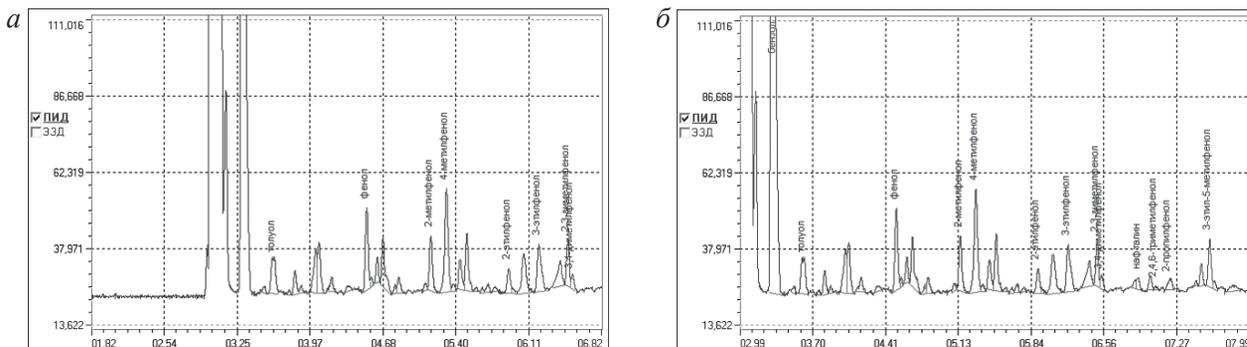


Рис. 1. Хроматограмма исходной (а) и после кавитационной обработки (б) сланцевой смолы

Известно, что количественное содержание фенолов является одним из сдерживающих факторов промышленного использования сланцевой смолы, но в то же время раскрывает перспективы для их извлечения с целью применения в химической промышленности.

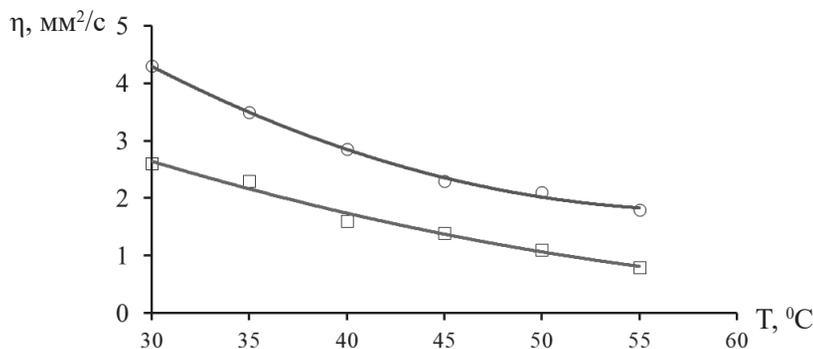


Рис. 2. Влияние кавитационной обработки на вязкость смолы:
 -○-○-○- – вязкость исходной смолы; -□-□-□- – вязкость смолы после кавитационной обработки

В результате проведенного кавитационного воздействия удалось снизить вязкость смолы практически на порядок.

Таким образом, при кавитационной активации сланцевой смолы содержание фенолов уменьшилось с 21,21 до 6,35%. После удаления фенолов сланцевая смола может быть использована как углеводородный материал для дальнейшей переработки в моторное или котельное топливо [4].

Исследование финансировалось Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по программе № BR10965230.

Список литературы

- Ордабаева А. Т., Мейрамов М. Г., Хрупов В. А. Извлечение фенолов из сланцевой смолы Шубаркольского разреза // Труды конгресса с межд. участием и конф. молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» «Техноген-2019». Екатеринбург, 18–21 июня 2019. С. 256–258.
- Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа. 1977. С. 129–137.
- Нефтепродукты. Методы испытания. М.: Изд-во стандартов, 1978. Ч. 1. 345 с.
- Малолетнев А. С., Гюльмалиев М. А. Получение товарных фенолов при гидрогенизации углей Канско-Ачинского бассейна // Химия твёрдого топлива. 2007. №3. С. 21–29.

ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЧЕРНОВОГО ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРЕМЯХА-ВЫРМЕС

А. С. Агамирова, К. В. Гончаров, Г. Б. Садыхов

(ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, alexandra_0492@mail.ru)

Титаномагнетит – минерал сложного состава, представляющий собой твердый раствор магнетита ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) и ульвошпинели ($2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$). В результате распада твердого раствора возможно присутствие ильменита и шпинели, расположенных в магнетитовой матрице [1–2]. На рисунке 1 представлена структура титаномагнетитового концентрата с месторождения Гремяха-Вырмес. Ценность титаномагнетитов заключается в том, что их можно использовать в качестве комплексного сырья для производства не только железа и ванадия, но и титана.

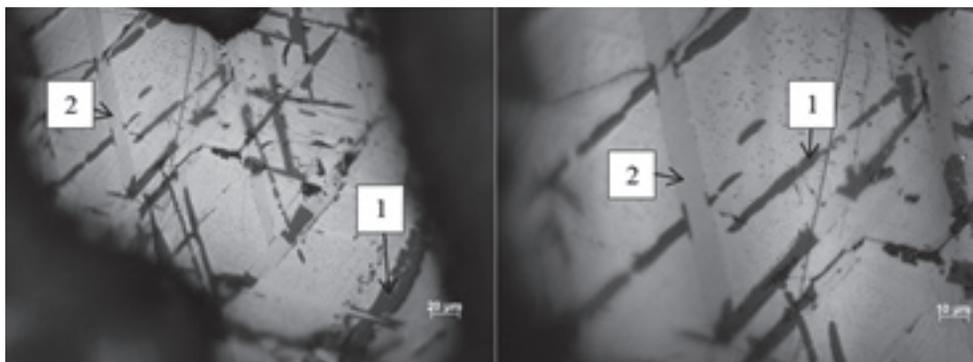


Рис. 1. Микрофотография титаномагнетитового концентрата с месторождения Гремяха-Вырмес:
1 – ильменит, 2 – шпинель

Участок массива Гремяха-Вырмес, расположенный в центральной части Мурманской области, считается одним из крупнейших в России месторождений титаномагнетитовых и ильменитовых руд (рис. 2). На участке были выявлены шесть рудных тел с общими прогнозными запасами около 87 млн т руды при среднем содержании диоксида титана 13,4% [3–5]. При обогащении руд месторождения Гремяха-Вырмес получают ильменитовый и титаномагнетитовый концентраты. Ильменитовый концентрат состоит на 95% из зерен ильменита и по содержанию лимитируемых примесей (Cr_2O_3 , V_2O_5) не выходит за рамки требований, предъявляемых условиями переработки на пигментный диоксид титана. Титаномагнетитовый концентрат представлен в основном титаномагнетитом, образующим решетчатые структуры распада твердого раствора, состоящие из выделений ильменита, шпинели и магнетита [6].

При выделении из руды целевого ильменитового концентрата остается черновой титаномагнетитовый концентрат, который не перерабатывается и идет в отвал. Состав титаномагнетитового концентрата по основным компонентам: 9–15% TiO_2 , 44–50% Fe_2O_3 , 0,69–10% SiO_2 . Дополнительное обогащение позволит удалить нерудные минералы, такие как SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , P_2O_5 , что благоприятно отразится на технологических показателях дальнейшей переработки.

В исследованиях был использован черновой титаномагнетитовый концентрат, химический состав которого следующий, %: 55,05 $\text{Fe}_{\text{общ}}$; 77,21 Fe_2O_3 ; 9,14 TiO_2 ; 5,98 SiO_2 ; 0,62 V_2O_5 ; 3,80 Al_2O_3 ; 2,00 MgO ; 1,10 CaO ; 0,15 MnO ; 0,08 Cr_2O_3 ; 0,05 P_2O_5 . Ранее было проведено обогащение концентрата методом мокрой магнитной сепарации [7]. В результате были получены две фракции – магнитная, являющаяся титаномагнетитовым концентратом с содержанием 59,40% $\text{Fe}_{\text{общ}}$; 6,37% TiO_2 ; 1,43% SiO_2 ; 0,74% V_2O_5 и др., и немагнитная, которая содержит примерно 40% ильменита и нерудные силикатные примеси (рис. 3) и нуждается в дополнительной переработке с целью выделения ильменитового концентрата.

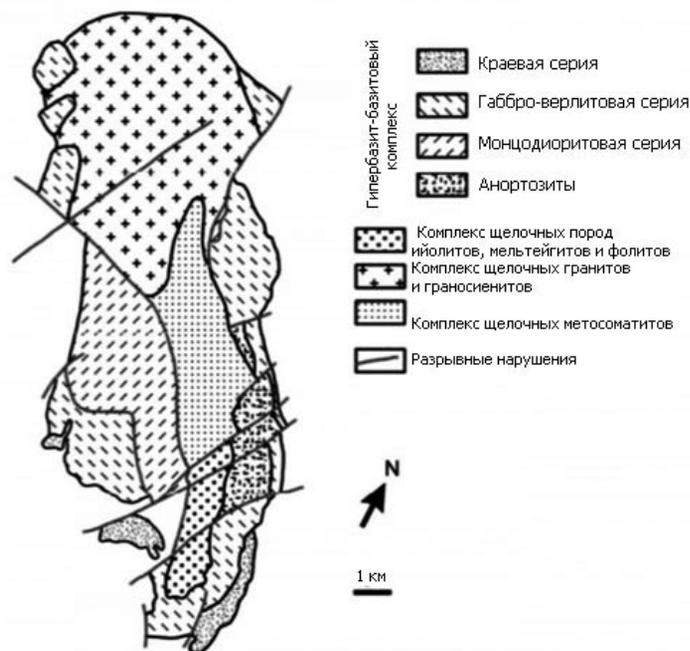


Рис. 2. Схема геологического строения массива Гремяха-Вырмес

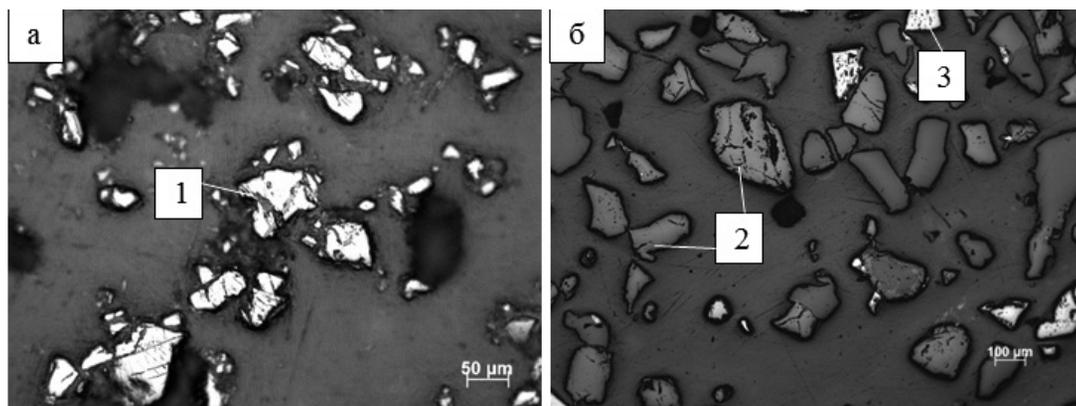


Рис. 3. Микрофотографии магнитной (а) и немагнитной (б) фракций:
1 – титаномagnetит; 2 – силикаты; 3 – ильменит

Данная работа посвящена переработке полученной немагнитной фракции методом автоклавного выщелачивания с целью извлечения диоксида титана, пригодного для переработки на искусственный рутил. Полученная немагнитная фракция содержит: 21,18% TiO_2 ; 25,48 SiO_2 ; 0,08% V_2O_5 ; 38,43% Fe_2O_3 . Выщелачивание проводили при Т:Ж=1:4 в ампульном автоклаве. Температура выщелачивания варьировалась в интервале 160–200 °С. Опыты по выщелачиванию проводились при концентрациях серной кислоты 20–30%, соляной – 15–22%. Изменение фазового состава продуктов выщелачивания изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). При выщелачивании полученной немагнитной фракции раствором соляной кислоты получается титансодержащий продукт с содержанием диоксида титана до 60%. Согласно данным РФА данный продукт представлен в основном рутилом и ильменитом. В результате экспериментов установлено, что обогащение немагнитной фракции кислотной обработкой необходимо проводить при концентрации соляной кислоты 22% и температуре 180 °С с получением более богатого по TiO_2 продукта, содержащего легко растворимый в разбавленных растворах NaOH свободный кремнезем.

Список литературы

1. Резниченко В. А., Аверин В. В., Олюнина Т. В. Титанаты: научные основы, технология, производство. М.: Наука, 2010. 266 с.
2. Садыхов Г. Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномagnetитов с высоким содержанием диоксида титана: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.02 / Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы. М., 2001. 311 с.

3. Горбунов Г. И., Бельков И. В., Макиевский С. И. Минеральные месторождения Кольского полуострова. М.: Наука, 1981. 272 с.
4. Борисенко Л. Ф., Делицын Л. М., Полубабкин В. А., Усков Е. Д. Комплексное использование титаномагнетитовых руд. Обзор. ЗАО «Геоинформмарк». 1997. 65 с.
5. Шабалин Л. И. Титаномагнетитовые месторождения (геология, генезис, перспективы промышленного использования). Новосибирск: СНИИГТиМС, 2010. 174 с.
6. Ракаев А. И., Алексеев С. А., Морозова Т. А., Черноусенко Е. В. Изучение особенностей вещественного состава ильменит-титаномагнетитовых руд месторождения Юго-Восточная Гремяха (ЮГВ) и выбор рациональной схемы обогащения // Вестник МГТУ. Т. 12, №4. 2009. С. 614–618.
7. Ахмаджиди А. С., Гончаров К. В., Олюнина Т. В., Садыхов Г. Б. Обогащение черного титаномагнетитового концентрата методом мокрой магнитной сепарации // Цветные металлы. №9. 2018. С. 19–23.

УДК 669.2. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.19.48.031

УДАЛЕНИЕ УГЛЕРОДНОЙ ФРАКЦИИ ИЗ ЛЕЖАЛОГО КЛИНКЕРА ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

*С. Э. Польшгалов, О. Б. Колмачихина, В. Г. Лобанов, Л. В. Соколов, М. В. Коновалов
(ФГАОУ ВО УрФУ им. Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, sergey.polygalov@urfu.ru)*

Одним из ценных видов техногенного сырья является клинкер цинкового производства. Переработка клинкера на медеплавильных заводах связана с рядом проблем, поэтому поиск альтернативных технологий весьма актуален. Значимое содержание меди, благородных металлов, угля и железа в этом материале делает приоритетным выбор обогатительно-гидрометаллургических схем.

В числе трех цинковых предприятий России – Беловский завод (БЦЗ), находившийся в г. Белово Кемеровской области. Завод работал в период с 1930 года по март 1998 года, когда прекратил выпуск цинка и серной кислоты, а в 2003 году был полностью остановлен. Сырьевой базой завода было Салаирское месторождение цинковых руд.

При проектировании БЦЗ был выбран пирометаллургический (дистилляционный) способ получения цинка, так как в 1930-х годах в Кузбассе не было необходимого количества электроэнергии для электроэкстракции цинка, а объем производства планировался небольшим. Были построены дистилляционные печи, в 1950 году была пущена в работу вельц-печь для переработки раймовки. При вельцевании раймовки в качестве отхода производства образовывался клинкер, в котором оставались медь и благородные металлы.

Первоначально клинкер вельцевания частично перерабатывался в электропечи в шихте совместно с цинковым агломератом, что позволяло доизвлечь медь и благородные металлы в штейн, позднее, в 1970–1980 годах, практически весь клинкер текущего производства отправляли в г. Карабаш (Челябинская область) для переработки в шахтных печах совместно с медьсодержащей шихтой. Отгрузка клинкера прекратилась в 1990-х годах после принятия решения о репрофилировании Карабашского медеплавильного завода на плавку вторичного сырья, а потом и его остановки. Лежалый клинкер в переработку не вовлекали.

На начало 1990-х годов в отвалах БЦЗ было накоплено около 630 тысяч тонн клинкера при годовом выпуске клинкера в период работы предприятия порядка 24 тысяч тонн. По данным опробования, проведенного в конце 1980-х годов, в отвалах БЦЗ клинкер был богаче, чем текущий, который отправляли на переработку. Содержание золота в пробах лежалого клинкера составляло 1,5–3 г/т; серебра 200–240 г/т; меди порядка 1%. Отвалы клинкера и раймовки после ликвидации предприятия остались на промплощадке БЦЗ.

В период с 2003 года по настоящее время отвалы клинкера и раймовки, оставшиеся на промплощадке БЦЗ, неоднократно подвергали кучному выщелачиванию с целью извлечь медь и благородные металлы. Несмотря на многолетние попытки переработать лежалый клинкер, полностью извлечь ценные компоненты при выщелачивании не удалось. Одной из причин неудовлетворительного извлечения

металлов в раствор может являться сорбция растворенных цветных металлов частицами кокса, которые присутствуют в клинкере.

На БЦЗ при вельцевании раймовки в шихту добавляли коксик в количестве 30–35% от общей массы шихты; другие материалы (цинковые кеки, свинцовые шлаки и пр.) в данном случае не использовали. Углерод, не сгоревший при вельцевании, в основном концентрировался в средних и мелких фракциях, большей частью в виде свободных зерен крупностью менее 2 мм; остаточное содержание углерода в клинкере составляло порядка 20% [1]. Анализ лежалых проб клинкера показал содержание углерода на уровне 15–20%. Предполагалось, что предварительное удаление углеродной составляющей, как подготовительная операция перед выщелачиванием, приведет к заметному снижению объемов выщелачиваемого материала и повышению извлечения цветных металлов в раствор.

Для проведения исследований использовали пробу клинкера из отвала, подвергнутого кучному выщелачиванию. Аналитическое определение меди, золота и серебра в частных пробах клинкера проводили методами царско-водочного растворения и азотнокислого растворения проб с последующим атомно-адсорбционным окончанием. Среднее содержание металлов в клинкере кислой промывки составило: 0,6% Cu; 55,4 г/т Ag; 3,5 г/т Au. С учетом результатов тестовых опытов в качестве наиболее очевидного варианта удаления углистой фазы рассматривались флотация и экстракция керосином.

Перед угольной флотацией пробу клинкера измельчили в лабораторной стержневой мельнице до крупности менее 1 мм. В качестве собирателя для флотации угля использовали керосин, который подавали непосредственно во флотомашину, так как предварительное смешивание увеличивает расход реагента; в качестве вспенивателя использовали 0,1%-й раствор лаурилсульфата натрия ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$). Продолжительность флотации и расход реагентов варьировали. Основным недостатком угольной флотации явилось то, что в пенный продукт – угольный концентрат механически захватываются флотационно пассивные компоненты клинкера (рис. 1).

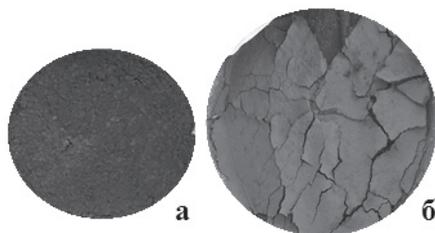


Рис. 1. Продукты флотации: а – угольный концентрат; б – хвосты (клинкер)

Выход угольного концентрата составил в среднем 5% от массы исходного клинкера, при этом полного разделения клинкера и углерода достичь не удалось.

Для проведения экспериментов по экстракции углерода керосином навеску измельченного клинкера (крупность менее 1 мм) смешивали с водой до соотношения Ж:Т = 10:1, затем добавляли керосин, тщательно перемешивали пульпу и отстаивали полученную взвесь. Частицы углерода смачивались керосином и после отстаивания концентрировались в легкой органической фазе, частицы основной массы клинкера оседали на дне реакционного стакана. После полного отстаивания угольный слой с поверхности снимали, оставшийся в реакционном стакане материал вновь перемешивали и отстаивали без дополнительного вливания керосина (рис. 2).



Рис. 2. Выделение углерода экстракцией

Углерод первого и второго отстаивания объединяли, фильтровали на вакуум-фильтре, керосин возвращали на экстракцию. Выход углерода составил порядка 9,5% от общей массы исходного материала.

Расход керосина в опытах приняли с существенным избытком – порядка 0,5 л/кг клинкера, для оценки принципиальной возможности выделения углерода. Чтобы проверить влияние расхода керосина на удаление частиц углерода крупностью менее 0,2 мм, провели тестовые опыты с повышенным расходом керосина. В этом случае наблюдали экстрагирование на поверхность не только мельчайших угольных частиц, но мелких частиц клинкера. Дальнейшие исследования показали, что для предотвращения подъема клинкерных частиц совместно с углеродом необходимо увеличивать отношение Ж:Т более 10:1.

Таким образом, экстракция керосином показала лучшие результаты по удалению углерода в сравнении с флотацией; в результате экстракции получили хорошо фильтруемый осадок, который возможно реализовать. В то же время заметного обогащения по благородным металлам флотация и экстракция органической фазой не выявили.

Список литературы

1. Абдеев М. А., Колесников А. В., Ушаков Н. Н. Вельцевание цинк-свинцовосодержащих материалов. М.: Metallurgy, 1985. 120 с.

УДК 669.214. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.87.11.032

К ПРОБЛЕМЕ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В. Г. Лобанов¹, Е. А. Рябухин^{1,2}, В. В. Петров^{1,2}, О. Ю. Маковская¹, В. А. Вальнев¹
(1 – Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, lobanov-vl@yandex.ru; 2 – Акционерное общество «Уральские инновационные технологии», г. Екатеринбург, Россия, e.ryabukhin@gmail.com)

В практике аффинажа и переработки относительно богатого сырья благородных металлов после растворения исходных материалов и извлечения из продуктивных растворов основной массы золота и платиновых металлов (МПП) образуются маточные растворы сложного состава. Основными компонентами подобных растворов являются железо, медь, никель, другие цветные металлы. Важнейшей особенностью растворов является присутствие благородных металлов в количествах до 2–3 г/дм³.

Наибольшее применение на практике для извлечения благородных металлов из кислых растворов нашел метод цементации гранулированным или порошкообразным железом, цинком, алюминием [1]. Вместе с тем данный способ при переработке растворов с повышенной исходной кислотностью характеризуется высоким расходом цементирующего металла.

Сорбция для извлечения благородных металлов из бедных технологических растворов широко применяется в технологии цианирования [1, 2]. Для обеднения поликомпонентных растворов с высоким солевым и кислотным фоном сорбция и экстракция по ряду причин широкого распространения не получили.

Электролитические методы переработки бедных технологических растворов сводятся к катодному осаждению благородных металлов на пластинчатых и чаще объемных катодах из стальной ваты, углеродных волокон, гранулированных структур и пакетов металлических сеток путем просачивания обрабатываемых растворов через электролизные ванны либо только через катодные блоки [3, 4]. Разработано множество конструктивных вариантов реализации данного способа, условия электроэкстракции оптимизированы применительно к свойствам растворов. В качестве недостатков, характерных для этой группы методов, следует отметить невысокую скорость процесса, недостаточную степень извлечения благородных металлов и сложность аппаратного оформления.

Целью данной работы было повышение эффективности обеднения маточных растворов, образующихся при переработке концентратов платиновых металлов. Состав растворов приведен в таблице 1.

Состав исходного раствора

Металл	Pt	Ir	Pd	Rh	Ru	Ag	Fe	Cu	Se	Te	As	Sb
Концентрация, мг/дм ³	450	13	550	220	75	65	93	1240	930	1350	270	370

Раствор характеризуется высокой остаточной кислотностью (до 100 г/дм³ HCl). Регламентная практика переработки подобного раствора в условиях АО «Уралинтех» проводится методом цементации железным порошком. Наряду с технологической простотой данный способ характеризуется рядом недостатков:

- чрезвычайная длительность;
- высокий расход порошка;
- повышенное содержание железа в цементате.

Осаждение извлекаемого металла на электроотрицательный металл сопровождается образованием слоя цементата, затрудняющего диффузию ионов и процесс в целом. Даже при перемешивании дисперсного цементирующего металла (железа) любым методом на поверхности порошка или стружки формируется неустраняемый пассивирующий слой, сформированный восстановленными металлами и солями железа, выпавшими в осадок из пересыщенного раствора. Именно по этой причине конечный продукт (цементат) содержит большую долю непрореагировавшего железа, а содержание благородных металлов не превышает 2–3%.

Изучена перспективность цементационного обеднения растворов компактным железом, выполненным в виде электродов, и депассивации поверхности электродов пропусканием переменного тока [5]. Установлено, что на поверхности железных электродов в катодный и анодный полупериоды при оптимальной плотности тока происходит целевая реакция, в ходе которой железо окисляется, а благородные металлы восстанавливаются. При этом непродуктивное анодное окисление железа за короткий период времени (1/50 секунды) не получает развития, в то же время протекание тока способствует диффузии катионов в катодный полупериод и анионов в анодный полупериод.

Важной особенностью массообмена на поверхности железных электродов при переменноточковой поляризации является рыхлый характер цементного осадка. В ходе цементации такой осадок, не обладая достаточной адгезией к поверхности железных электродов, самопроизвольно осыпается на дно реактора, причем в цементате металлическое железо отсутствует. Как следствие, содержание осаждаемых металлов в конечном продукте значительно больше, чем при традиционной цементации.

Поверхность железных электродов непрерывно обновляется, и в конечном итоге даже при весьма значимой толщине электроды «срабатывают» полностью на целевой процесс. Цементный осадок выгружают из цементатора по мере накопления. В итоге необходимость частой смены электродов устраняется, аппаратное оформление процесса упрощается.

Другой особенностью предлагаемого способа, направленного на упрощение технологии, является использование переменного тока промышленной частоты (50 Гц). В этом случае отпадает потребность в специальном выпрямителе, понижающие трансформаторы переменного тока являются доступным оборудованием. Не требуются дорогие нерастворимые аноды; оба электрода в предлагаемом способе выполняют целевую функцию.

Осаждение проводили в экспериментальной установке объемом 0,5 дм³. Электроды из железных пластин площадью 5×5 см закреплены в цементаторе на расстоянии 3 см друг от друга. Обратная сторона электродов была покрыта кислотоупорным лаком. Через электроды пропускали переменный ток 50 Гц от понижающего трансформатора, напряжение на электродах не превышало 10 В. Продолжительность цементации 30 минут. По окончании опытов анализировали содержание благородных металлов в маточных растворах и в цементате. Железные электроды после каждого опыта извлекали из цементатора, промывали водой, сушили, взвешивали и оценивали убыль массы, принимая эту величину как расход железа на цементацию.

Анализ продуктов цементации показал, что при использовании предлагаемого способа содержание благородных металлов в цементате для всех опытов превышает 10%. Результаты экспериментов приведены в таблице 2.

Дополнительные опыты показали, что платина цементируется с большими затруднениями. Причины неполного осаждения платины изучаются.

Результаты цементации

Продолжительность цементации, мин	Степень извлечения в цементный осадок, %					
	Pt	Ir	Pd	Rh	Ru	Ag
30	68	77	98	82	93	97
60	87	89	99,99	87	95	98
90	94	99	99,99	99	98	99

В целом цементация платиновых металлов компактным железом с наложением переменного тока рассматривается как перспективный вариант для использования на практике.

В качестве альтернативного способа изучена возможность извлечения МПП сорбцией на синтетических ионитах. Полученные при этом результаты следует расценивать как неудовлетворительные.

Список литературы

1. Масленицкий И. Н., Чугаев Л. Г. *Металлургия благородных металлов*. М.: Metallurgy, 1987. 366 с.
2. Барченков В. В. *Технология гидрометаллургической переработки золотосодержащих флотоконцентратов с применением активных углей*. Чита: Поиск, 2004. 242 с.
3. Меретуков М. А., Орлов А. М. *Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт*. М.: Metallurgy, 1990. 416 с.
4. Трехмерные электроды в процессах извлечения металлов из промышленных стоков: Обзорная информация ЦНИИЭИ ЦМ. М., 1987. С. 21–34.
5. Положительное решение по заявке на изобретение № 2020131766 от 27.08.2021 «Способ извлечения благородных металлов из кислых растворов».

УДК 669.2. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.49.25.033

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

*Р. Э. Хабибулина, В. Г. Лобанов, О. Б. Колмачихина, К. Д. Наумов, М. В. Коновалов
(ФГАОУ ВО УрФУ им. Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; lobanov-vl@yandex.ru)*

В практической металлургии для извлечения золота из руд и концентратов наиболее широко используется система, представляющая собой сочетание цианида натрия (калия) в качестве лиганда с воздухом (кислородом) в качестве окислителя [1].

Селективность действия цианистых растворов по отношению к золоту, возможность использования при цианировании аппаратуры из обычного железа, технологическая устойчивость цианидов и возможность использования этого реагента в обороте сделали цианирование бесконкурентным в переработке большинства типов коренных руд и концентратов. Основными недостатками цианистого выщелачивания являются высокая токсичность реагента и низкая скорость процесса.

Для выщелачивания золота и серебра из минерального и вторичного сырья известно и в разной мере апробировано множество альтернативных систем лиганд/окислитель: тиомочевина, серная кислота и тиоцианат [2] с ионами трехвалентного железа; сульфит, тиосульфат натрия, сульфат меди (II) и аммиак в сочетании с кислородом; бромат, бромид натрия и бром, йодид и йод [3], раствор серы в известковом молоке, раствор роданида и перманганат, дитиооксамид или замещенный дитиооксамид и др. До изобретения цианистого метода для переработки руд и концентратов широко использовали кислые и щелочные растворы, содержащие хлор-ион как комплексообразователь и активный хлор, способный окислить золото. В качестве окислителя использовали газообразный хлор, гипохлориты и перхлораты щелочных металлов [1].

Известны способы и составы для выщелачивания золота, включающие предварительное закисление руды раствором соляной кислоты и выщелачивание руды солянокислыми растворами, включающими

галит и молекулярный хлор [4], поверхностно-активное вещество и гипохлорит, соляную кислоту, гипохлориты натрия, калия или кальция, водный раствор хлорноватистой кислоты.

Определенные экологические преимущества при выщелачивании золота дает использование системы, содержащей хлориды и носитель активного хлора, в качестве которого используют хлоризоцианураты. Хлоризоцианураты – это хлорсодержащие производные циануровой кислоты ($C_3H_3N_3O_3$), относящейся к разряду органических кислот. По сути изоциануровая кислота (ИЦК) является стабилизатором активного хлора. Препараты на основе дихлор- и трихлоризоциануровой кислоты широко используются для санитарной обработки воды в бассейнах и в качестве обеззараживающих моющих жидкостей. При растворении хлоризоциануратов в воде выделяется активный хлор, который и обеспечивает окислительную функцию реагента. В воде препараты плохо растворимы, и эта особенность хлоризоциануратов обуславливает пролонгацию окислительных свойств реагента, обеспечивает уверенное регулирование и поддержание требуемого окислительно-восстановительного потенциала выщелачивающей системы в широком диапазоне рН на требуемом уровне.

Важнейшей особенностью хлоризоциануратов является их экологическая безопасность, реагенты подобного типа относятся к III классу опасности химических веществ, что является показателем предельно низкой токсикологической опасности реагента. Для сравнения, гипохлорит, используемый в качестве окислителя золота в известных способах, в соответствии с требованиями промышленной безопасности относят к категории опасных реагентов. Широкие перспективы открывает использование производных изоциануровой кислоты в переработке техногенного золотосодержащего сырья, когда требуется сочетание гарантированной экологичности и комплексного подхода в извлечении цветных металлов.

Объектом исследования в данной работе был клинкер Беловского цинкового завода ЗАО «Поляргео». Химический состав материала представлен в таблице. Влажность материала – 4% от массы.

Таблица

Химический состав клинкера, %

Элемент	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Cu	Zn	H ₂ O	C	Прочие
Содержание	24,8	29,1	7,1	3,4	1,38	0,96	4,2	10	29,06

В материале по предварительным анализам содержатся (г/т): Au 1,5–3; Ag 200–320. Клинкер относится к категории упорных техногенных материалов из-за большого содержания в своем составе меди и угля. Наличие меди увеличивает расход выщелачивающих реагентов. Другим компонентом клинкера, отрицательно влияющим на выщелачивание золота, является уголь. В его присутствии ярко проявляется эффект preg-robbing, который заключается в сорбции растворяющегося золота. Из литературных источников известно, что сорбцию золота углеродом при проявлении указанного эффекта можно минимизировать путем частой смены раствора.

Изучение динамики выщелачивания золота проводили после выщелачивания меди и цинка серно-кислыми растворами. Навески клинкера массой 100 г выщелачивали в бутылочном реакторе цианированием и изоциануровой кислотой при комнатной температуре. Тестовые опыты с альтернативными реагентами показали, что при достижении концентрации золота в растворе 0,5 мг/дм³ развивается процесс сорбции, рост концентрации золота замедляется, и спустя несколько десятков минут от начала выщелачивания концентрация стабилизируется и даже уменьшается (рис. 1).

В итоге, чем дольше длится выщелачивание, тем больше золота переходит в фазу угля; итоговое извлечение золота в раствор через 3 часа не превысило 0,9 г/т.

Для оценки возможности повышения эффективности выщелачивания провели опыт, в котором через небольшие отрезки времени (5 или 10 минут) проводили фильтрование, после чего кек распульповывали свежим раствором. Все фильтраты анализировали на содержание золота. Для сравнения при тех же условиях золото выщелачивали без смены раствора (рис. 2).

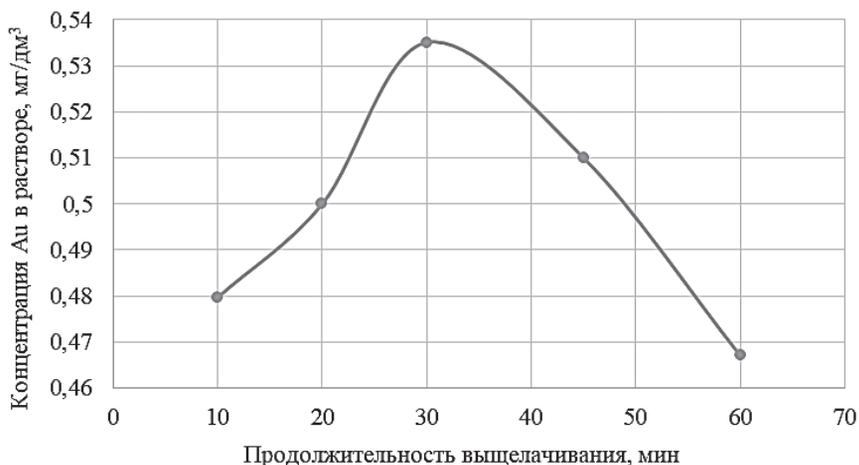


Рис. 1. Динамика выщелачивания золота из клинкера
(расход диизоциануровой кислоты 5 г на 1 кг клинкера, Ж:Т = 2:1, T = 20 °С, рН = 4,5)

Динамика перехода золота в раствор

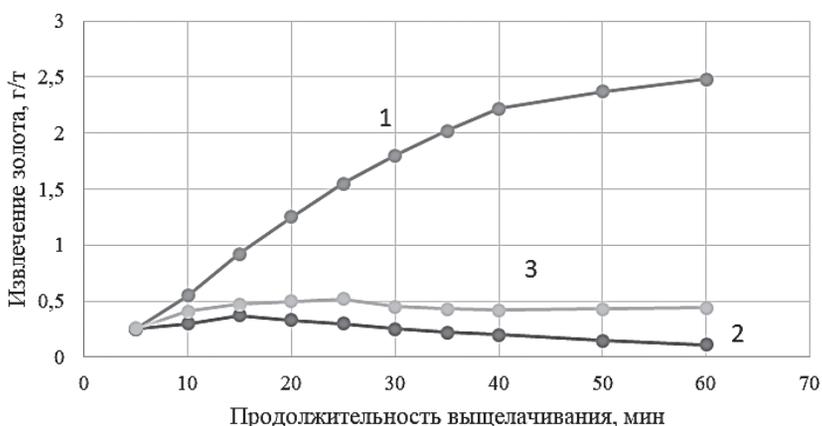


Рис. 2. Влияние характера раствора на извлечение золота
(расход диизоциануровой кислоты 5 г на 1 кг клинкера, Ж:Т = 2:1, T = 20 °С, рН = 4,5):
1 – интегрированное извлечение золота при смене раствора; 2 – извлечение золота в каждый объем при смене растворов; 3 – извлечение золота без смены раствора

Выводы. Производные изоциануровой кислоты позволяют эффективно извлекать золото из техногенного сырья. Обработка клинкера в режиме кратковременных циклов со сменой растворов позволяет нейтрализовать эффект preg-robbing и существенно увеличить извлечение золота в раствор.

Список литературы

1. Масленицкий И. Н., Чугаев Л. Г. и др. *Металлургия благородных металлов*. М.: Metallurgia, 1986. 366 с.
2. Патент РФ № 2275436. *Получение благородных металлов выщелачиванием* / Курочкина И. А., Поляков М. Л., Самсонов А. С.; ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова» (АлтГТУ). Опубл. 27.04.2006.
3. Минеев Г. Г., Панченко А. Ф. *Растворители золота и серебра в гидрометаллургии*. М.: Metallurgia, 1994. 241 с.
4. Небери В. П., Черпей Э. И., Бабичев Н. И., Красильникова Р. Г. *Об извлечении золота из недр способом подземного выщелачивания. Гидрометаллургия золота*. М.: Недра, 1980. 232 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ ХВОСТОВ МОКРОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ОБОГАЩЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

И. С. Медянкина, Л. А. Пасечник

(Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия, lysira90@mail.ru)

В природе кальций и кремнийсодержащие вещества имеют широкое распространение, поэтому сырьевая база для получения силикатов кальция велика, однако синтетические силикаты кальция в нашей стране в промышленном масштабе не производятся. Техногенное сырье подходит для производства силикатов в связи с большим содержанием кремния и кальция [1]. Хвосты мокрой магнитной сепарации обогащения титаномагнетитов (ХММС) с содержанием кремния до 50% являются альтернативным источником SiO_2 . На основе наноразмерного кремнезема может быть получен силикат кальция (волластонит CaSiO_3). Синтетический волластонит в отличие от природного характеризуется однородностью по составу и строению, высокой степенью дисперсности, термической стабильностью, низкими диэлектрической проницаемостью, тепловым расширением и теплопроводностью. Температура плавления CaSiO_3 ниже, чем у природного, на 100–200 °С [2, 3]. Структура волластонита характеризуется повторяющимися, переплетенными тройными четырехгранниками кварца, соединенными по сторонам через кальций, образуя восьмигранники. Волластонит растет как игольчатый кристалл, при разрушении сохраняет свою структуру. Данное соединение уникально среди промышленных минералов благодаря сочетанию белого цвета, игольчатой формы кристаллов и щелочному рН. Волластонит широко используется в керамических изделиях, как высокочастотный изолятор, наполнитель в смолах и пластмассах, в строительной отрасли, металлургии, лакокрасочных материалах и фрикционных изделиях, сорбентах для очистки сточных вод [4]. Высокоразвитая активная поверхность дисперсных порошков синтетического волластонита делает их эффективными сорбентами органических и неорганических веществ. Сорбенты на основе волластонита экологически безопасны, имеют низкую себестоимость, большую сорбционную емкость, обладают высокой механической прочностью и легко регенерируются [5].

Цель работы – разработка низкотемпературного способа получения силиката кальция со структурой волластонита, обеспечивающего высокий выход продукта при использовании в качестве сырья ХММС.

Для извлечения кремния применяли гидрохимический способ – обработка ХММС 5–15%-м раствором гидрофторида аммония (NH_4HF_2) при соотношении Т: Ж, равном 1:100–200, и температуре 80–90 °С с последующим гидролитическим осаждением аммиаком из раствора фторосиликата аммония геля SiO_2 . Нерастворимый остаток состоит из фтораммонийных комплексных солей алюминия, железа и титана. Конечный продукт содержит более 95% SiO_2 и имеет удельную площадь поверхности 360 м²/г. Аморфный мелкодисперсный диоксид кремния высокой степени чистоты в виде геля, с влажностью 80–95% смешивали в суспензию с активной известью CaO при мольном соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, равном 1,1–1,2, и прокаливали при температуре 850 °С, в результате получали силикат кальция CaSiO_3 со структурой волластонита (рис.). Известковый компонент – CaO получали прокаливанием гидратной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или карбонатной CaCO_3 .

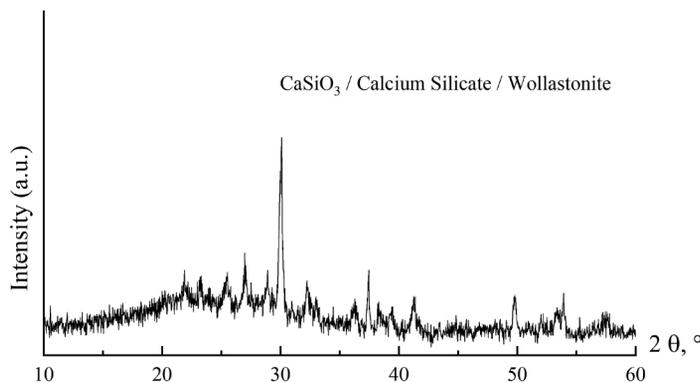


Рис. CaSiO_3 , полученный с использованием геля SiO_2

Увеличение концентрации раствора NH_4HF_2 (более 15%) приводит к появлению растворимых примесей из состава техногенного сырья, осаждающихся одновременно с SiO_2 при нейтрализации кремнийсодержащего раствора аммиаком; таким образом происходит значительное загрязнение получаемого в дальнейшем силиката кальция. Повышение влажности геля (более 95%) приводит к снижению содержания в нем кремния и необходимости увеличения общей массы образца для достижения стехиометрического количества SiO_2 по отношению к CaO . При уменьшении влажности кремнегеля (менее 80%) реакция синтеза силиката кальция будет смещена в сторону твердофазного процесса, что требует увеличения температуры последующей прокалики шихты более 1000 °С для образования структуры wollastonita.

Таким образом, силикат кальция может быть получен простым и технологичным способом при нагревании, перемешивании суспензии исходных кальций- и кремнийсодержащих компонентов в стехиометрическом соотношении, необходимом для осуществления реакции образования гидромоносиликата кальция, согласно уравнению (1), что обеспечивает, с одной стороны, отсутствие необходимости введения щелочного компонента, фильтрования и промывки продукта синтеза от посторонних примесей, а с другой стороны, приводит к образованию целевого продукта.



Список литературы

1. Influence of different pore-forming agents on wollastonite microstructures and adsorption capacities / Nina Obradovića, Suzana Filipovića, Smilja Markovića [etc.] // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. 7461–7468.
2. Акатьева Л. В., Холькин А. И. Научные основы переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов // *Химическая технология*. Т. 19, № 13. 2018. С. 628–635.
3. Sharma Y. C. Effect of Temperature on Interfacial Adsorption of Cr (VI) on Wollastonite / Y. C. Sharma // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. Vol. 233. P. 265–270.
4. The self-gelation properties of calcined wollastonite powder/ Yu Zheng, Chong Wang, Shuai Zhou, Chaoqun Luo // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 290. P. 123061.
5. Акатьева Л. В., Жилов В. И. Сорбционные свойства синтетических гидросиликатов кальция по отношению к катионам лантаноидов (III) // *Химическая технология*. Т. 15, № 7. 2014. С. 426–434.

УДК 541.182. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.56.74.035

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОЙ КОНВЕРСИИ БИОСПИРТОВ

*А. Н. Пестряков^{1,2}, Е. Н. Колобова¹, Е. Г. Пакриева¹, Д. Ю. Герман¹,
А. Р. Григорьева¹, С. Н. Кузнецова¹*

(1 – Томский политехнический университет, г. Томск, Россия; 2 – Севастопольский государственный университет, г. Севастополь, Россия, pestryakov2005@yandex.ru)

Потенциальные возможности биомассы как ценного источника энергетического, биологического и химического сырья используются далеко не в полной мере. Одним из таких примеров является селективное окисление спиртов, которые в больших количествах содержатся в продуктах переработки биомассы, в ценные карбонильные и карбоксильные соединения, играет важную роль в тонком органическом синтезе и имеет большое промышленное значение [1]. Однако, на сегодняшний момент реакции окисления в основном проводят с использованием стехиометрических окислителей, таких как KMnO_4 , реагент Джонса, пиридин-дихромат и RuO_4 , которые приводят к образованию большого количества токсичных отходов [2].

В настоящее время показано, что нанесенные золотые катализаторы отличаются высокой активностью, высокой селективностью и более стабильны по сравнению с катализаторами на основе Pt и Pd в жидкофазном окислении спиртов [3]. В то же время целенаправленная организация активной поверхности золотосодержащих катализаторов подразумевает учет совокупности многих факторов, та-

ких как дисперсность золота, метод приготовления, природа носителя, характер взаимодействия золота и носителя и т. д. [4–6].

Экспериментальная часть. Номинальное содержание золота во всех образцах было 0,5 и 4 масс. %, что соответствует 0,07 и 0,56 ат.%. Образцы Au/TiO₂ и Au/M/TiO₂ готовили методом контролируемого осаждения HAuCl₄·3H₂O с мочевиной в отсутствие света. Модифицирование проводили путем пропитки оксида титана водными растворами нитратов: Fe(NO₃)₃·9H₂O или Mg(NO₃)₂·6H₂O при номинальном молярном отношении Ti/M 40.

Измерение удельной поверхности образцов проводилось на анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Морфологию образцов и размер нанесенных частиц золота исследовали методом HRTEM с использованием микроскопа JEM 2100. Инфракрасные Фурье-спектры (ИК) CO, адсорбированного на катализаторах, были записаны с помощью Bruker Tensor 27 FTIR спектрометра. Образцы были также исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с SPECS-системой. Эксперименты методами температурно-программированной реакции (ТПВ, ТПО) проводили на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA).

Исследование каталитических свойств образцов в реакции жидкофазного окисления 1-октанола проводили в реакторе периодического действия при атмосферном давлении, при температуре 80 °С, в условиях постоянного перемешивания через реакционную смесь: 20 мл 0,1 М раствора н-октанола в н-гептане, соотношение н-октанол/металл = 100 моль/1 моль, расход кислорода 30 мл/мин. Реакцию проводили в течение 6 ч.

Адсорбция н-октанола на наночастицах золота была смоделирована с использованием теории функционала плотности РВЕ для определения на атомном уровне типа центров адсорбции (Au⁰ или Au⁺, верхний атом или фасеточный атом) нанозолотых катализаторов. В качестве модели наночастиц рассматривался тетраэдрический кластер Au₂₀.

Результаты и обсуждение. Исследована эффективность золотых катализаторов, нанесенных на оксид титана, модифицированного оксидами железа или магния, с различным содержанием золота (0,5 или 4 масс. %) и в различных условиях предварительной термической обработки (H₂ или O₂) в аэробном окислении н-октанола в мягких условиях.

Методами XPS (рис. 1) и DRIFT CO (рис. 2) было обнаружено, что каталитическое поведение систем Au/M_xO_y/TiO₂ в первую очередь определяется электронным состоянием нанесенного золота; а именно соотношение между Au⁰, Au⁺ и Au³⁺ – состояниями, которое определяется природой носителя и модификатора, условиями предварительной обработки и концентрацией золота. Сравнительное исследование показало, что моновалентные ионы золота (Au⁺) играют решающую роль в окислении н-октанола и выступают в качестве активных центров Au/M_xO_y/TiO₂ катализаторов. Трехвалентное золото (Au³⁺) ингибирует окисление н-октанола по причине сильной адсорбции растворителя и/или блокирования сильно заряженных ионов трехвалентного золота молекулами воды, поступающей из реакции.

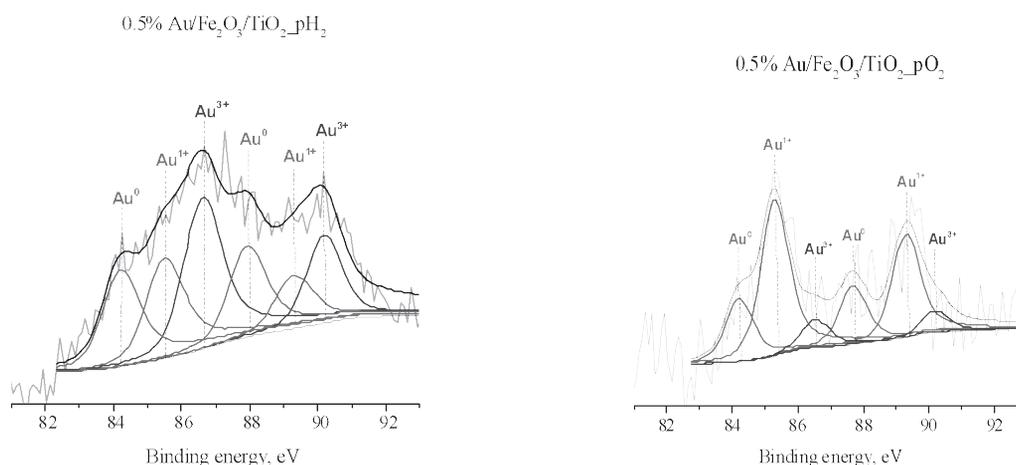


Рис. 1. Au4f XР спектры Au/Fe₂O₃/TiO₂ и Au/MgO/TiO₂ образцов с различным содержанием золота (0,5 или 4 масс. %), предобработанные в потоке H₂ или O₂, при 300 °С

Низкая каталитическая активность образцов, в которых было обнаружено только металлическое золото, согласно данным XPS и DRIFT CO, вероятно, связана с частичным блокированием Au⁰ цен-

тров растворителем, что также привело к ингибированию окисления н-октанола, как и в случае Au^{3+} . Моделирование по теории функционала плотности (DFT) подтвердило, что Au^+ играют важную роль, в то время как Au^0 и в основном Au^{3+} оказывают ингибирующее действие на окисление н-октанола (рис. 3). Изменяя природу модификатора, атмосферу предварительной обработки и содержание золота, можно получить оптимальное соотношение между состояниями Au^0 , Au^+ и Au^{3+} , тем самым увеличивая эффективность катализаторов $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ в окислении н-октанола.

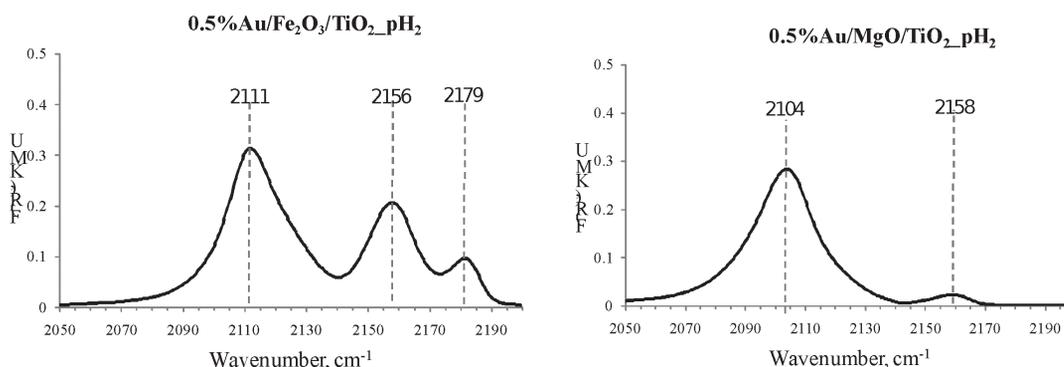


Рис. 2. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторах, предварительно обработанных при 300 °С в течение 1 ч в атмосфере H_2

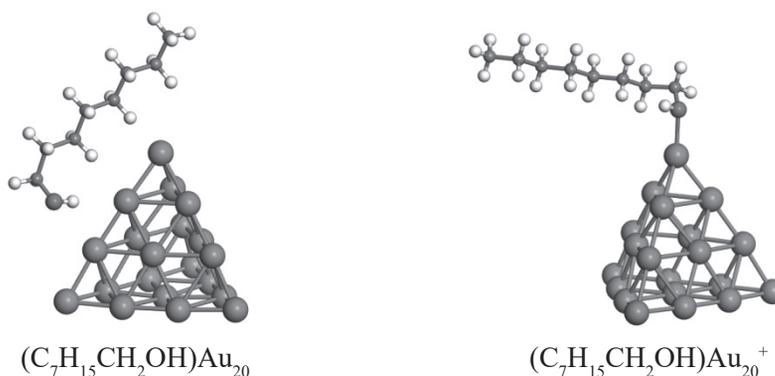


Рис. 3. Оптимизированные структуры комплексов

Было обнаружено, что распределение продуктов реакции, в частности образование кислоты и/или сложного эфира, зависит от отношения кислотных центров Бренстеда к основным центрам Бренстеда (ВАС/ВВС). Так, при высоком соотношении ВАС/ВВС кислота не образуется, при низком соотношении ВАС/ВВС наблюдается преимущественная селективность по кислоте, чем по эфиру, при промежуточных значениях ВАС/ВВС образуется смесь кислоты и сложного эфира. Следует отметить, что подобная тенденция зависимости селективности от соотношения ВАС/ВВС не наблюдалась только для трех катализаторов с высоким содержанием трехвалентного золота, где в основном происходит адсорбция растворителя.

Наилучшие результаты окисления н-октанола были достигнуты при использовании модифицированных образцов с низким содержанием золота после предварительной окислительной обработки при 300 °С в течение 1 ч, а именно 0,5% $\text{Au}/\text{MgO}/\text{TiO}_2$ и 0,5% $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; было получено 43% и 41% конверсии через 6 часов с селективностью по сложному эфиру (рис. 4).

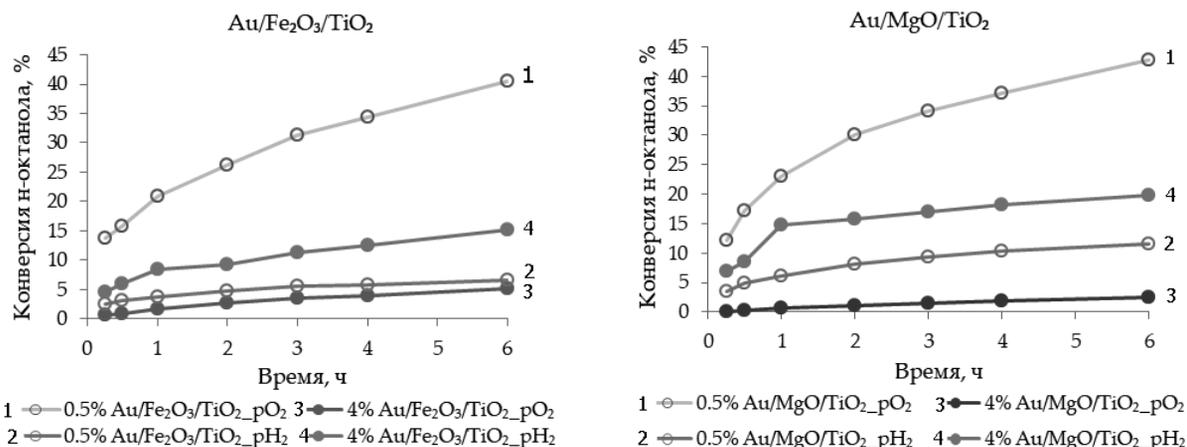


Рис. 4. Влияние загрузки золота и предварительной обработки на окисление н-октанола на Au/M_xO_y/TiO₂ (M_xO_y = Fe₂O₃, MgO) катализаторах

Исследования были выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24037.

Список литературы

1. Corberán V. C., González-Pérez M. E., Martínez-González S., Gómez-Avilés A. // Appl. Catal. A. 2014. V. 474. P. 211–223.
2. Tojo G., Fernández M. Oxidation of primary alcohols to carboxylic acids: a guide to Current Common Practice / Ed.: G. Tojo. Springer, New York, 2006.
3. Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Hutchings G. J. // Chem. Sci. 2012, V. 3 (1). P. 20–44.
4. Martins L. M. D. R. S., Carabineiro S. A. C., Wang J., Rocha B. G. M., Maldonado-Hódar F. J., Latourrette de Oliveira Pombeiro A. J. // ChemCatChem. 2017. V. 9. P. 1211–1221.
5. Overbury S., Schwartz V., Mullins D., Yan W., Dai S. // J. Catal. 2006. V. 241 (1). P. 56–65.
6. Hashmi A. S. K., Hutchings G. J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 7896–7936.

УДК 669.054.82. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.48.97.036

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ С ОТБОРОМ И УТИЛИЗАЦИЕЙ ТЕПЛА

Б. Л. Демин¹, Л. А. Смирнов^{1,2}, Ю. В. Сорокин¹, Е. Н. Щербаков³

(1 – ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия, b.demin@uim-stavan.ru;
2 – ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия; 3 – ООО «Агат», г. Екатеринбург, Россия)

Предложена конструкция агрегата барабанного (роторного) типа для переработки металлургических шлаков в жидком состоянии. Теплоаккумулирующую насадку в виде металлических тел (шаров) помещают в колосниковый барабан (ротор) и приводят во вращение. На шары подают расплав и воду, динамика шаровой насадки разрушает струю шлакового расплава на отдельные струйки. Этим создаются условия для отбора и утилизации тепла шлакового расплава за счет теплообмена дискретных объемов высокотемпературного шлака с теплоносителем. Конструкция агрегата имеет несколько узлов, в которых осуществляется теплообмен остывающего шлака с теплоносителем, где имеются условия для отбора тепла с энергетическими, технологическими и коммунальными характеристиками.

Традиционная переработка шлаков в зависимости от вида готовой продукции содержит ряд технологических приемов: уборку шлакового расплава от плавильных печей, охлаждение, грануляцию, поризацию, стабилизацию, извлечение металлических включений, разрушение негабарита, дробление, сортировку на фракции, пылеподавление и др.

Для интенсификации процесса переработки шлаков предложены технология и оборудование, позволяющие совместить несколько процессов в одном агрегате роторного типа путем непосредственного воздействия на шлаковый расплав [1]. Шлак из печи или через промежуточную емкость подают в агрегат на движущиеся металлические тела (шары), помещенные в колосниковый барабан (ротор).

Разрушение потока шлакового расплава осуществляется массой шаровой насадки. Струйки расплава, попадая на поверхность шаров, вовлекаются в межшаровое пространство, при этом на шары, на расплав и на элементы конструкции установки подается вода. Расход воды и способ ее подачи задают скорость охлаждения шлакового расплава и, с учетом параметров перемещения и взаимодействия шаровой насадки с колосниками, определяют вид получаемого продукта – граншлака, пемзы, плотного щебня, щебеночно-песчаной смеси, создают условия для термической стабилизации распадающегося шлака [2].

Металлургические шлаки в расплавленном состоянии обладают высоким потенциалом тепловой энергии. По расчетным данным [3], теплосодержание 1 т доменного шлака с температурой 1500 °С на выпуске из печи достигает ~1,94 ГДж, что эквивалентно сжиганию около 0,066 т условного топлива. Примерно таким же тепловым потенциалом обладают шлаковые расплавы и других производств. Использование тепловой энергии расплавленных шлаков является актуальной задачей технологии шлакопереработки.

Для реализации высокого энергетического потенциала шлаковых расплавов требуется обеспечить возможность передачи тепла от шлака к традиционному энергоносителю: воде, пару, воздуху и т.п. Для этого необходимо иметь развитую поверхность теплообмена. В агрегате роторного типа создаются условия для получения поверхностей теплообмена, отбора и утилизации тепла шлаковых расплавов.

Поверхностью теплообмена в начальный период процесса является поверхность рабочих тел (шаров), которые непосредственно воспринимают тепло шлакового расплава и формируют из расплава новые поверхности теплообмена. Энергоносителем для отбора тепла от вновь образованной поверхности в этом случае может быть парогазовая среда, вода или непосредственный контакт с элементами теплообменника.

Учитывая низкую теплопроводность шлака, наибольший энергетический потенциал от расплава можно получить на стадии кристаллизации расплава, его фрагментирования, формирования поверхности и крупности зерен шлака. В этот момент перед фронтом кристаллизации температура расплава соответствует температуре ликвидуса. На этом этапе имеется возможность отобрать тепло, которое можно преобразовать в электрическую энергию. Существует несколько вариантов конструкций теплообменников с противоточным и прямоточным движением газа и шлака, а также просасыванием газа через слой горячего шлака [4]. Отбор тепла осуществляется по принципу кипящего слоя или пересыпных агрегатов. Горячий газ после этого поступает в энергетические установки для выработки электроэнергии.

После завершения процесса формирования отдельных зерен шлака и его затвердевания по мере теплообмена с энергоносителем температура поверхности шлаковых зерен снижается, но остается еще достаточно высокой для отбора так называемого технологического тепла в температурном интервале 250–450 °С. Это тепло можно использовать для подогрева дутья к плавильным агрегатам, подогрева шихты и т.д.

По мере охлаждения сформированных по крупности зерен шлака остается энергетический ресурс для получения коммунального тепла с температурой до 100 °С и выше, которое можно использовать для обогрева помещений, сельхозобъектов и других целей. Для этого в качестве теплоносителя используется либо сам газ, либо вода, нагреваемая газом в специальных теплообменниках.

Таким образом, дополнение установки барабанного типа узлами для отбора и обмена тепла шлака позволит организовать в агрегате процесс рациональной утилизации теплового энергетического потенциала [5]. Однако необходимо отметить, что разработка каждого узла, связанного с утилизацией тепла, должна решаться в соответствии с конструктивными особенностями агрегата и учитывать тепловые параметры шлакового расплава, шлаковой продукции, шаров, условий отгрузки и т.д.

Технология переработки шлаковых расплавов в агрегатах роторного типа с теплоаккумулирующей насадкой дает возможность получать товарную шлаковую продукцию непосредственно из расплавов и создает условия для отбора и утилизации тепла перерабатываемых шлаковых расплавов.

Список литературы

1. Демин Б. Л., Смирнов Л. А., Сорокин Ю. В., Щербаков Е. Н. Установки роторного типа для переработки жидких шлаков // Черные металлы. 2021. № 5. С. 50–56.

2. Демин Б. Л., Сорокин Ю. В., Щербаков Е. Н. и др. Перспективы применения установок барабанного типа для переработки металлургических шлаков // Металлург. 2016. № 11.
3. Сорокин Ю. В., Демин Б. Л., Смирнов Л. А., Щербаков Е. Н. Возможность утилизации физического тепла шлака на установках барабанного типа // Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований»: «ТЕХНОГЕН-2019». Екатеринбург: УрО РАН. 2019. С. 41–45.
4. URL: <http://firing-hydra.ru/index.php?request=full&id=623> (дата обращения: 10.01.2021).
5. Патент RU № 2513384. Установка для переработки шлака с утилизацией тепла / Б. Л. Демин, Ю. В. Сорокин, Л. А. Смирнов, Е. Н. Щербаков. № 2012144468/03; заявл. 18.10. 2012; опубл. 20.04.2014. Бюл. № 11.

УДК 666.762. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.96.15.037

МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

А. З. Исагулов¹, И. Д. Кащеев², Е. А. Сидорина¹, К. Г. Земляной²

(1 – Карагандинский технический университет, г. Караганда, Республика Казахстан;

2 – Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, kir77766617@yandex.ru)

Важным фактором повышения конкурентоспособности металлургии и машиностроения является снижение себестоимости производства, что может достигаться как за счет увеличения межремонтного периода тепловых агрегатов, так и за счет вовлечения в производство нетрадиционного, более дешевого сырья и энергоресурсов, что перекликается с аспектом промышленной переработки техногенных отходов, позволяющим совместить снижение техногенной нагрузки на окружающую среду и снижение себестоимости производства. Одним из примеров производств, позволяющих утилизировать отходы с высоким экономическим эффектом, является ваграночное производство высокопрочного чугуна с шаровидной формой графита (ЧШГ) [1–3].

Основным плавильным агрегатом чугунолитейного производства является коксогозовая вагранка, с помощью которой выплавляется до 40% всего жидкого чугуна. Ее отличают [4] простота конструкции и управления; высокие производительность (до 100–150 т/сут.) и тепловой КПД (до 60–70%); низкий уровень эксплуатационных затрат; слабая зависимость технико-экономических показателей от вида исходного сырья и пониженные объемы вредных выбросов.

Плавка чугуна в вагранке происходит за счет энергии сгорания газа и углеродсодержащего компонента шихты, который одновременно формирует условия для дренажа и сбора получаемых расплавов, обеспечивает равномерное газораспределение по сечению агрегата, создает восстановительную среду в шахте и участвует в образовании чугуна. Традиционно в качестве углеродсодержащего компонента выступает кокс или антрацит [4]. В настоящее время стоимость кокса колеблется на уровне 500–514 \$/т [5], а стоимость коксующихся углей на уровне 200–250 \$/т [6]. Замена кокса более дешевым топливом позволит повысить технико-экономические показатели работы вагранок.

Расширение использования вторичного сырья, в том числе углеродсодержащего, является важным фактором эффективности всей металлургической промышленности [7–8]. Одним из вторичных углеродсодержащих материалов могут стать углеродистые отходы электролизеров алюминиевого производства. Только в РФ и РК ежегодно образуется до 1500 т отходов углеродистой футеровки и до 25 000 т огарков обожженных анодов [9] алюминиевых электролизеров с минимальным содержанием углерода от 85 масс. %, загрязненных вредными веществами от криолит-глиноземного расплава: щелочных катионов (Na^+ , K^+) и фтора, что не позволяет складировать их на шламовых полях. Наиболее простым и эффективным способом утилизации таких отходов является использование их в качестве топлива взамен кокса в металлургической промышленности, где фтористые и щелочные соли помогут разжижать металлургический шлак [10–12].

В настоящей работе был исследован механизм разрушения огнеупорной футеровки коксогозовой вагранки по производству ЧШГ с использованием в качестве топлива и восстановителя только угле-

родсодержащих отходов алюминиевой промышленности. Полученные результаты будут основанием для разработки состава и технологии изготовления огнеупоров с повышенной стойкостью в условиях воздействия щелоче- и фторсодержащей печной атмосферы, что позволит обеспечить повышение сроков межремонтной эксплуатации с 3–5 до 15–30 суток и снизить себестоимость производства ЧШГ в коксогазовой вагранке на 5–7%.

Усредненный химический состав фторсодержащих углеродных отходов представлен в таблице 1, из которой следует, что основным разрушающим фактором для футеровки вагранки будет образование легкоплавких соединений из шихты и футеровки.

Таблица 1

Химический состав боя электродов алюминиевого производства

Компоненты	C	NaF	Al ₂ O ₃	Na ₃ AlF ₆	Na ₂ CO ₃	CaF ₂	SiO ₂
Содержание, масс. %	62,0	12,0	3,0	13,0	3,5	3,0	3,0

В работе исследовали шамотный огнеупор марки ШБ до и после службы в течение одной кампании в условиях коксогазовой вагранки по производству ЧШГ из зоны шахты (над фурмами) и из зоны горна.

Физико-химические свойства шамотных образцов после службы по зонам изделия приведены в таблице 2, из которой видно, что изделия после службы в вагранке приобретают зональный характер структуры, при этом изделие после службы в шахте имеет более плотное строение, чем после службы в горне, что объясняется воздействием летучих компонентов шихты (фториды, щелочи).

Таблица 2

Физико-химические свойства исследуемых образцов

Образец	Пористость открытая, %	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
Изделие до службы (образцы № 1)	22,0	10,2	2,23
После службы в шахте (образцы № 3)			
корка рабочей зоны (оплавленная)	11,0	4,6	2,43
рабочая зона	13,5	6,0	2,25
переходная зона	16,0	8,1	2,23
пропитанная (наименее измененная) зона	11,0	7,0	2,29
После службы в горне (образцы № 2)			
корка рабочей зоны (оплавленная)	14,5	6,2	2,35
рабочая зона	16,5	7,6	2,34
переходная зона	19,8	10,0	2,25
пропитанная (наименее измененная) зона	17,0	8,6	2,26

Фазовый состав исходного шамотного огнеупора представлен муллитом и кристобалитом (кварц) при умеренном содержании стеклофазы анортитового состава, а состав ваграночного шлака представлен стеклофазой железо-алюминат-кремнеземистого состава (фаялит + альмандин + анортит).

Фазовый состав шамотного изделия по зонам после службы в шахте и горне вагранки представлен в таблице 3.

Из представленных данных видно, что в процессе эксплуатации в огнеупоре количество стеклофазы возрастает до 30–35% и меняется ее состав с преимущественно анортитового на анортит-фаялитовый. При этом в огнеупоре повышается содержание оксидов железа (в виде ферритов кальция и силикатов железа) и снижается содержание огнеупорных фаз – муллита и кристобалита, даже с учетом вторичной кристаллизации муллита в процессе эксплуатации огнеупора. Общее содержание внедренных фаз составляет от 9,0% в корке рабочей зоны до 2,8% в пропитанной, менее измененной зоне.

После службы в горне вагранки фазовый состав огнеупора меняется в большей степени. Корка рабочей зоны огнеупора практически полностью состоит из шлакового гарнисажа – стеклофазы ферритного состава (до 40%) и вюститита (32,0%) с остатками огнеупорных фаз – муллита 17,0%, кристобалита 9,0%. Менее измененные зоны также отличаются повышенным содержанием ферритных фаз и существенным снижением содержания первичных огнеупорных фаз – муллита и кристобалита.

В шлаке ваграночной плавки и в огнеупорах после эксплуатации обнаружено отсутствие фторсодержащих фаз и аномально малое количество щелочесодержащих фаз, что говорит о преимущественном удале-

нии фтористых и щелочных компонентов из углеродного боя алюминиевого производства с печной атмосферой в шахте.

Таблица 3

Фазовый состав огнеупора после службы в шахте вагранки

Фаза	Формула	Содержание, масс. %, в зоне					
		шахта			горн		
		Корка рабочей зоны	Рабочая зона	Пропитанная зона	Корка рабочей зоны	Рабочая зона	Пропитанная зона
Стеклофаза	–	30–35	30–35	25–30	до 40	30–35	25–30
Ранклинит	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	2,3	0,9	1,0	–	5,1	1,0
Геленит	$\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_7)$	–	1,1	–	–	1,1	следы
Муллит	$3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	38,0	42,0	47,0	17,0	12,0	22,5
Кристобалит	SiO_2	14,0	19,0	19,0	9,0	11,0	12,0
Фаялит	$\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$	1,7	0,1	0,2	0,70	2,0	2,0
Ферриты кальция	$\text{Ca}(\text{Fe}_2\text{O}_4)$	1,7	–	2,8	0,20	11,0	следы
Анортит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	4,0	3,4	–	0,04	12,0	20,0
Вюстит	FeO	–	–	–	32,0	0,7	следы
Гематит	Fe_2O_3	1,5	–	–	0,6	2,0	6,0

Механизмы износа огнеупора в шахте и в горне вагранки различны.

В шахте на огнеупор воздействует в основном газовая фаза – пары щелочей, фтористых соединений, обеспечивающих усиленное спекание, и восстановительная атмосфера, приводящая к образованию сажистого углерода по всему объему футеровки. На рабочую поверхность воздействуют также активные низшие оксиды металлов и появляющаяся металлическая фаза. Все это приводит к интенсивному химическому износу шамотного огнеупора с образованием большого количества железосодержащей стеклофазы с низкой температурой плавления, которая переходит в шлаковый расплав.

В горне на огнеупор воздействуют механические нагрузки, превышающие предел прочности огнеупора на сжатие, и химические нагрузки со стороны расплавов металла и низкоосновного шлака. В результате в футеровке горна огнеупор разрушается механически и уже потом – химически, растворяясь с контактной поверхности в низкоосновном шлаке. По стеклофазе идет пропитка оксидами железа с восстановлением последнего в объеме огнеупора под действием атмосферы.

Особенность формирования структуры шамотных огнеупоров в шахте и горне вагранки заключается в следующем:

1. Отчетливо прослеживается постоянство содержания муллита в различных зонах шамотных изделий и некоторое его повышение в пропитанной зоне.

2. Отсутствие щелочных и фторидных фаз в зонах изделий вследствие большого парциального давления названных газов (паров) в порах и структуре огнеупора, а также миграции этих фаз в рабочее пространство с последующим удалением с печными газами.

3. Дополнительное образование муллита в некоторых зонах обусловлено его синтезом из глинозема, не прореагировавшего в процессе изготовления шамотных огнеупоров. При этом соединения фтора и щелочей выполняют роль минерализаторов.

Таким образом, структура шамотных огнеупорных изделий после службы в шахте вагранки по выплавке ЧШГ с использованием в качестве углеродистой составляющей боя электродов электролизного производства характеризуется пропиткой как газовой, так и жидкой фазой с последующей перестройкой структуры. В горне изделия, кроме того, насыщаются расплавом чугуна и шлака, под действием которых огнеупор изнашивается не только химически, но и механически.

Использование фторсодержащих углеродистых отходов в качестве твердого топлива при производстве чугуна позволяет утилизировать вредные техногенные отходы, улучшает экономические показатели производства, но существенно влияет на структуру алюмосиликатных огнеупоров, в первую очередь разрушая матрицу огнеупора. Повышение стойкости футеровки возможно за счет разработки муллитовых огнеупоров с минимальным содержанием стеклофазы.

Список литературы

1. Григорьев В. М. Чугун остается перспективным сплавом для тормозных колодок / В. М. Григорьев, Я. В. Жатченко // Транспорт Азиатско-Тихоокеанского региона. 2016. №1 (6). С. 12–15.

2. Sain P. K. Microstructure Aspects of a Newly Developed, Low Cost, Corrosion-Resistant White Cast Iron / P. K. Sain, C. P. Sharma, A. K. Bhargava // Journal Metallurgical and Materials Transactions A. 2013. № 44F. P. 1665–1671.
3. Abbasi-Khazaei B. A Novel Process in Semi-Solid Metal Casting / B. Abbasi-Khazaei, S. Ghaderi // JU. Mater. Technol. 2012. V. 28. № 10. P. 946–950.
4. Матюхин В. И. Расчет и проектирование ваграночного комплекса плавки чугуна: учебное пособие / В. И. Матюхин, А. В. Матюхина. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени Б. Н. Ельцина», 2015. 364 с.
5. УГМК. «Рынок угля (Аналитический обзор) Итоги I квартала 2021 г.». URL: https://ugmk.com/upload/medialibrary/96a/Obzor-gynka-uglya_1-kv-2021.pdf (дата обращения: 02.08.2021).
6. Информационное агентство Metaltorg.ru. Кокс металлургический доменный. URL: https://www.metaltorg.ru/metal_catalog/metallurgicheskoye_syrye_i_polu-fabrikaty/koks/coke (дата обращения: 02.08.2021).
7. Sehiso Ndlow. Waste Production and Utilization in the Metal Extraction Industry / Sehiso Ndlow, G. S. Simate, E. Matinde. CRC Press, 2017. 512 p.
8. Rahmawati F., Prasasti B. L. W., Mudjijono M. Graphene Oxide from Carbon Rod Waste. // IOP Conference Series: Material Science and Engineering. 2018. V. 333. 012012. doi: 10.1088/1757-899X/333/1/012012.
9. Бажин В. Ю. Утилизация техногенных отходов электролизного производства алюминия / В. Ю. Бажин, А. А. Власов, Р. К. Патрин // Безопасность жизнедеятельности. 2010. № 9. С. 18–21.
10. Патрин Р. К. Перспективы пирометаллургической переработки техногенных отходов алюминиевого производства / Р. К. Патрин, В. М. Сизяков, В. Ю. Бажин // Известия вузов. Цветная металлургия. 2013. № 6. С. 61–63.
11. Иванков С. И. Запатентованные технологические решения переработки и утилизации многотоннажных отходов алюминиевого производства / С. И. Иванков, А. В. Троицкий // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. 2020. № 3. С. 38–102.
12. Gu Yanxin. Recycling and re-use of a spent cell base: Practice of usage in China // Light Metals. 1994. № 1. P. 269–273.

УДК 669.162. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.28.88.038

ПЕРЕРАБОТКА ОКИСЛЕННЫХ МЕДНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЛЬМАКИР

Д. Б. Холикулов¹, А. Н. Бекбутаев², Б. Е. Ниязметов², Р. И. Нормуратов³

(1 – Алмалыкский филиал Ташкентского государственного технического университета, г. Алмалык, Узбекистан, doniyor_xb@mail.ru; 2 – АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат», г. Алмалык, Узбекистан; 3 – Навоийский горно-металлургический комбинат, г. Навоий, Узбекистан)

Истощение запасов медно-сырьевой базы АО «Алмалыкский ГМК» поставило предприятие перед необходимостью изыскания дополнительных медьсодержащих георесурсов. Источником значительных запасов сырья, содержащего цветные металлы, являются окисленные руды месторождения «Кальмакир». Однако при переработке этих руд традиционным флотационным методом получаются низкосортные концентраты при малом извлечении металлов. Медные окисленные и смешанные руды находятся в верхних горизонтах сульфидных месторождений. Эти руды имеют сложный минеральный состав не только вмещающих, но и рудных пород. В них, как правило, одновременно присутствуют карбонаты (малахит и азурит), оксиды (куприт и тенорит), силикаты (хризоколла) и сульфаты (брошантит и халькантит) меди. Окисленные руды характеризуются хрупкостью, землистостью, колломорфной структурой медных минералов. Все это способствует образованию вторичных шламов, которые оказывают отрицательное действие на флотацию. Между ионами кристаллической решетки окисленных медных минералов существует в основном ионная связь, что значительно затрудняет гидрофобизацию поверхности и флотирруемость минералов [1].

Для проведения исследований были отобраны пробы окисленных медных руд месторождения «Кальмакир» АО «Алмалыкский ГМК». Фракционный состав, результаты химического и минералогического состава руды с использованием спектрального, химического и минералогического методов анализа показали, что промышленный интерес для извлечения, кроме меди, представляют золото, молибден, серебро, железо и редкие металлы. По данным анализа окисленных медных руд, при разной крупности содержание основных ценных компонентов варьирует в следующих диапазонах: меди общей от 0,2 до 0,25%; окисленной меди от 0,12 до 0,13%; молибдена от 0,0039 до 0,005%; золота от 0,3 до 0,8 г/т; серебра от 1,14 до 3,12 г/т. По данным, представленным в таблице, установлено, что хи-

мический состав проб окисленной медной руды на 80,51–87,88% представлен элементами горных пород. Основным из них является кремнезем, на долю которого приходится 61,88%. Доля глинозема находится на уровне 13,19%. Суммарное количество щелочных и щелочноземельных металлов в пробах варьирует от 6% до 10%. Рудообразующие элементы в пробах окисленной руды Алмалыкского ГМК представлены железом и серой, количество железа 6,82%. Преобладает железо в окисленной форме. Массовая доля серы составляет 0,20%, из них до 30% серы находится в сульфатной форме.

Таблица

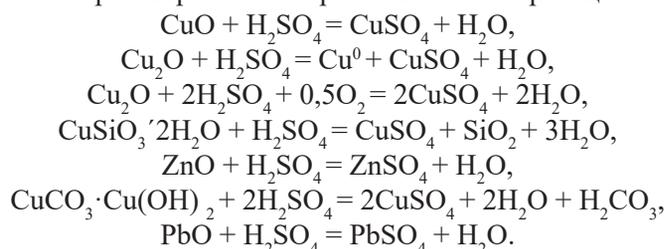
Химический состав проб окисленной руды

Соединения	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂
Содержание, %	61,88	13,19	0,76	4,7	<1,0	1,99	0,04	0,26	0,50
Соединения	C _{общий}	CO ₂	Fe _{общее}	Fe _{окисленное}	Fe _{сульфидное}	S _{общая}	S _{сульфатная}	Pb	Zn
Содержание, %	0,140	0,5	6,82	6,37	0,45	0,20	<0,25	0,0067	0,017
Соединения	Cu	As	Mo	Ba	Co	Cr	Sr	Ag, г/т	Au, г/т
Содержание, %	0,694	0,0019	0,0035	0,055	0,001	0,0071	0,021	1,83	1,54

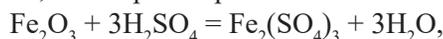
Содержание меди находится в пределах 0,1–0,7%. Выполнен фазовый анализ меди: 93,5% меди связано с окисленными минералами, 6,5% с сульфидными минералами. Основными составляющими руды являются кварц (51–53%), полевые шпаты (16–22%), слюдистые минералы и глина (9–11%), карбонаты (0,6–1,7%), гидроксид железа (2,5–3,5%).

Для изучения процесса агитационного выщелачивания препаративных реагентов и окисленной медной руды использовалась специальная установка LR1000basic [2]. Эксперименты были проведены следующим образом: руду измельчали до фракции <0,1 мм. Измельченную навеску помещали в установку для выщелачивания, добавляли растворитель, нагревали и выдерживали в течение определенного времени. Пробы пульпы для анализов фильтровали через бумажный фильтр с синей лентой, фильтрат анализировали. После завершения опыта фазы разделяли фильтрацией, кек трехкратно промывали декантацией горячей водой (50 °С), высушивали до постоянства массы и подвергали анализу на содержание и форму нахождения металлов. При выборе растворителя для выщелачивания учтены следующие факторы: химические и физические свойства исходного исследуемого материала; стоимость используемого растворителя; коррозионное действие растворителя на применяемую аппаратуру; способность производить избирательность действия растворителя по отношению к выщелачиваемому материалу; возможность возобновления (регенерации) растворителя. Оказалось, что, исходя из вышеприведенных требований, для выщелачивания окисленной руды наиболее подходит серная кислота. Серная кислота считается хорошим растворителем окисленных медных минералов, также отличается низкой стоимостью и оказывает сравнительно слабое коррозионное действие на гидрометаллургическую аппаратуру.

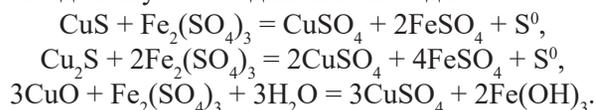
Оксидные соединения легко растворяются в серной кислоте по реакции:



Такие примеси, как оксид железа, также растворяются:



образующийся Fe₂(SO₄)₃ взаимодействует с соединениями меди:



При выщелачивании сульфидных минералов в качестве окислителя широко применяется сульфат железа (III). Однако применение сульфата железа (III) для окисления сульфидов металлов вызывает определенные затруднения, так как при сернокислотном растворении по мере снижения концентрации серной кислоты происходит гидролиз Fe₂(SO₄)₃, и для придания устойчивости сульфату растворы нужно дополнительно подкислять серной кислотой. При совместном воздействии указанных реагентов

на сульфидные минералы сульфат трехвалентного железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) работает как окислитель сульфидов, а серная кислота работает их фактическим растворителем. Закисное железо при наличии в пульпе кислорода снова окисляется до оксидного железа по реакции $4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, сульфат трехвалентного железа восстанавливается до FeSO_4 . Обратное окисление FeSO_4 до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с целью восстановления растворителя идет за счет продувки воздухом. Таким образом, в процессе всегда имеется некоторое количество сернокислого трехвалентного железа – окислителя сульфидов, но растворение сульфидов протекает медленнее, чем реакция растворения оксидов. Это дает возможность дополнительного окисления сульфидов меди и других металлов и повышает извлечение металлов, при этом более чем на порядок возрастает скорость процесса выщелачивания. Извлечение сульфидов металлов в большей степени зависит от количества трехвалентного железа, чем от концентрации серной кислоты в растворе.

В лабораторных условиях были проведены исследования влияния температуры и концентрации кислоты на скорость и полноту перехода соединений руды в раствор. Контроль процесса вели по убыли концентрации серной кислоты в растворе и содержанию в нем меди. Концентрацию серной кислоты и меди в растворе определяли титрованием по стандартной методике. После проведенных исследований произвели расчеты и построили графики зависимости извлечения металлов в раствор от температуры и исходной концентрации серной кислоты. Изучение влияния продолжительности процесса на выщелачивание меди из руды сернокислым раствором концентрацией 20–30 г/л при различных температурах показывает, что в начальный период переход меди, цинка, кадмия и железа в раствор протекает очень интенсивно, а через 3–4 часа устанавливается динамическое равновесие процесса выщелачивания (рис.).

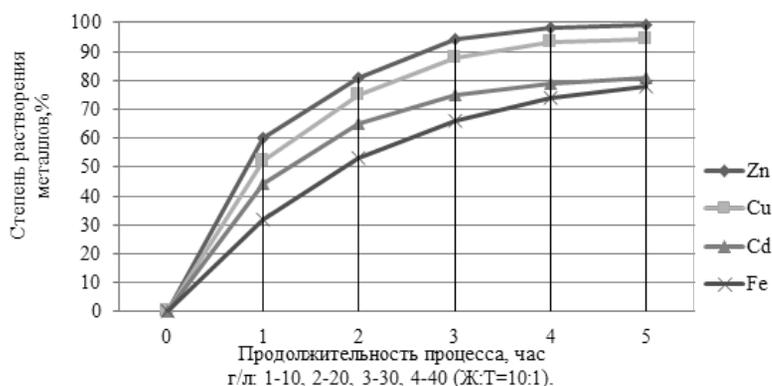


Рис. Зависимость степени растворения металлов из окисленной медной руды раствором серной кислоты

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы: оптимальной является продолжительность выщелачивания 5 часов с концентрацией серной кислоты 20–25 г/л. Сквозное извлечение металлов в раствор составляет 97–98,5%. Присутствие трехвалентного сернистого железа в растворе выщелачивания позволяет окислять сульфиды до 98%.

Список литературы

1. Исроилов А. Т., Ходжаев А. Р., Ниязметов Б. Е., Холикулов Д. Б. Обогащение забалансовых медных руд месторождения «Кальмакир» АО «Алмалыкский ГМК» // Материалы международной науч.-прак. конф. «Современные проблемы и инновационные технологии решения вопросов переработки техногенных месторождений Алмалыкского ГМК». Алмалык, 18–19 апреля 2019 года. С. 58–60.
2. Холикулов Д. Б., Нормуротов Р. И., Болтаев О. Н. Новый подход к решению проблемы очистки сточных вод медного производства // Горный вестник Узбекистана. 2019. № 3 (78). С. 92–96.
3. Абдурахмонов С. А., Холикулов Д. Б., Пиримов А., Нормуротов Р. И., Назаров В. Ф. Статистическая обработка показателей ионной флотации металлов из сернокислых растворов // Горный вестник Узбекистана. Навоий, 2005. № 4. С. 67–69.

ПЕРЕРАБОТКА ТАЛЬКОМАГНЕЗИТОВЫХ ОТХОДОВ В ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ СТАЛЕРЕЗЛИВОЧНОЙ ОСНАСТКИ И ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ДСП

В. С. Гуляков, А. С. Вусихис

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, gvs49@mail.ru)

Техногенные отходы, образующиеся при переработке полезных ископаемых, накапливаются в отвалах, шламохранилищах и свалках и представляют серьезную экологическую угрозу. В то же время они могут использоваться как сырье для получения нужных продуктов. Разработка и внедрение технологий, предусматривающих получение из отходов полезной продукции, – актуальная задача для современного производства.

При этом следует учесть, что организация разработки техногенных образований требует значительно меньших затрат, чем природных месторождений. Это связано с тем, что не требуются геологоразведка и вскрышные работы. Образования сконцентрированы в промышленных районах, где имеются развитые энергетические и транспортные коммуникации, а также квалифицированные людские ресурсы.

Авторы настоящей работы предлагают технологии утилизации отходов талькомагнезитовых руд Шабровского месторождения, которых накоплено около 2,5 млн т, находящихся в шламохранилище площадью 60 га под водой со средним минералогическим составом, %: 30–40 брейнерита; 45–55 талька; 5–10 хлорита; 2–3 доломита. По данным химического анализа, отходы содержат, %: 30–35 MgO; 20–25 SiO₂; 2–7 FeO; 3–5 Fe₂O₃; 0–2 CaO; 0–1 Al₂O₃; 26–31 п. п. п. Согласно гравитационному анализу, крупность частиц отходов не превышает в среднем 0,63 мм [1].

Отходы Шабровского талькового комбината из-за высокого содержания MgO могут быть использованы в металлургии в качестве магнезиальных флюсов при выплавке стали в виде окомкованных безобжиговых окатышей, полученных путем окомкования при использовании в качестве связующего пылей, образующихся при переработке шлаков вторичного алюминия, или торфа, подвергнутого кавитационному воздействию [2, 3].

Они могут быть использованы в качестве комплексного сырья для технологии, предусматривающей предварительный обжиг исходного материала и последующую химическую обработку огарка. После термической обработки гидроксидов, полученных в результате ее реализации, конечными продуктами являются оксиды магния, железа, алюминия и кальция, а также тальк [4].

Промежуточным продуктом предложенной технологии является гидроксид магния, который может быть использован в качестве основы защитного огнеупорного покрытия поверхности сталеразливочной оснастки. Для этого суспензия на его основе предварительно разводится водой до плотности, пригодной для нанесения с помощью форсунки. Образующаяся после высыхания воды защитная пленка обладает высокой адгезией, огнеупорностью, экологичностью и технологичностью. Защитное огнеупорное покрытие применялось на изложницах и поддонах для предотвращения образования трещин и раковин, что позволило сократить расход поддонов и изложниц до 15%. Его можно использовать для нанесения на поверхность шлаковых чаш, для защиты футеровки вакуум-камер, патрубков и крышек сталь-ковшей [5].

Другим назначением получаемого гидроксида магния является защита графитированных электродов дуговой электропечи от окисления в процессе ее работы. Поскольку доля стоимости электродов в себестоимости жидкой стали составляет 8–12%, проблема снижения их расхода представляется весьма актуальной. Основными факторами, определяющими расход электродов в процессе их эксплуатации, являются: окисление боковой поверхности; износ торца электрода вследствие сублимации графита в дуге, растрескивания рабочих концов электродных свечей и опадания огарков, эрозии графитовых частиц; поломки из-за высоких механических, тепловых и токовых нагрузок [6]. В решении вопроса снижения расхода электродов наиболее известны основные направления [7]:

1) распыление воды на поверхность электрода под электрододержателем с целью его охлаждения, что позволяет снизить на электродах диаметром 610 мм расход графита примерно в 2,7 раза [8, 9];

2) нанесение на поверхность электродов защитных покрытий. Лучшие результаты получены при использовании водного раствора нитридно-борфосфатной композиции на электродах диаметром 600 мм, что позволило сократить их расход на 1 т жидкой стали на 7% [10].

Недостатком первого способа является то, что он не оказывает защитного действия на электроды в области, которая подвержена наибольшему разрушению под воздействием высокой температуры и кислорода печного пространства, так как вода в этой зоне уже испарилась.

Недостатками использования защитных покрытий является их высокая стоимость, нетехнологичность нанесения, низкая или недостаточная адгезия к графиту.

С учетом вышеприведенных достоинств и недостатков в ИМЕТ УрО РАН разработан способ нанесения покрытия на боковую поверхность электрода путем разбрызгивания водной суспензии, содержащей 10–12 масс. % активного гидроксида магния, через разбрызгивающее водоохлаждающее кольцо. В результате на поверхности электрода формируется защитный слой толщиной 0,2–0,4 мм [11]. При этом часть активного гидроксида магния, представляющего собой ультрадисперсные частицы, забивает поры на поверхности электрода, а часть образует плотную пленку. При температуре выше 350 °С активный гидроксид разлагается на оксид магния и воду. Пленка из образующегося оксида магния сохраняется на поверхности и частично спекается.

Защитные свойства покрытия на основе активного гидроксида магния от взаимодействия с кислородом поверхности графитированного электрода проверены в лабораторных условиях. Для этого из графитового электрода вырезали пластины, нагревали их до температуры 200 °С и наносили защитное покрытие, на образцы сравнения покрытие не наносилось. Испытания проводили на термовесовой установке, при температуре 900 °С. Каждый образец по отдельности подвешивался с помощью платиновой проволоки к электронным весам (ВЛА-200-М) и помещался в реакционную зону печи. В процессе нагрева фиксировали изменение массы испытуемых образцов. Анализ результатов термовременной обработки показал, что как в опытных, так и в образцах сравнения убыль массы представляет линейную зависимость. Убыль массы опытных образцов примерно на 30–40% меньше против образцов сравнения. Скорость убыли массы опытных образцов примерно на 30% меньше, чем у образцов сравнения.

В производственных условиях проведено опробование применения предлагаемого способа защиты на электродах установки печь-ковш. Защитное покрытие наносилось на новые электроды с помощью распылителя перед установкой в рабочее положение. Электроды проработали до полного износа. Замечено снижение их расхода примерно на 30%. Ввиду повышения трудозатрат опробование проведено разово, поэтому точного снижения расхода не получено. Для более полного опытно-промышленного испытания и дальнейшего внедрения в производство необходим монтаж на печи специального устройства для нанесения покрытия на электроды в процессе плавки. Работа требует дальнейшего продолжения.

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

Список литературы

1. Рябинин В. Ф., Вусихис А. С., Кудинов Д. З. Исследование возможности гравитационного разделения хвостов флотации талька // Обогащение руд. 2016. С. 52–56.
2. Шешуков О. Ю., Гуляков В. С., Некрасов И. В., Шаманов А. Н., Вусихис А. С., Кудинов Д. З. Техногенные материалы – сырье для производства шлакообразующих // Экология и промышленность России. 2012. № 12. С. 51–53.
3. Гуляков В. С., Вусихис А. С., Петрова С. А. Получение безобжиговых окатышей из отходов Шабровского талькового комбината // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2019. Т. 62 (3). С. 205–207.
4. Патент РФ № 2369559. Способ переработки магниесодержащих материалов. Заявл. 27.01.2009; опубл. 10.10.2009. Бюл. № 28.
5. А. с. № 1110536 СССР, МКИ В22 С 3/00. Покрытие для изложниц и кокилей / Рябинин В. А., Кулькова Т. Ф., Гуляков В. С. [и др.].
6. Грудницкий О. М., Коробов В. М., Исаков Р. А.-Р. Особенности эксплуатации графитированных электродов на электродуговых сталеплавильных печах // Материалы VII Междунар. конф. «Тепло- и массообменные процессы в металлургических системах». Мариуполь, 6–8 сентября 2006 г. С. 36–37.
7. Ячиков И. М., Колокольцев В. М. Снижение расхода графитизированных электродов в дуговых печах при их принудительном охлаждении // Электрометаллургия. 2008. № 8. С. 23–26.
8. Mokhov V. A., Yachikov I. M. Simulation of the thermal state of graphitized electrodes in an arc furnace with allowance for evaporation cooling // Russian Metallurgy (Metally). 2013 V. 6. P. 465–470. doi:10.1134/S0036029513060116.
9. Yachikov I. M., Portnova I. V., Bystrov M. V. Efficiency of Application of Evaporative Cooling of Graphite Electrodes to Reduce their Consumption in Arc Furnaces // Materials Science Forum. 2019. V. 946. P. 444–49. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.444>.
10. Дыскина Б. Ш., Лесюк В. С., Кабанова Т. В. Оптимизация состава защитного покрытия от высокотемпературного окисления графитированных электродов // Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. Вып. 7. С. 53–55.
11. Патент РФ 2753817. Способ защиты графитированного электрода от окисления. Заявл. 09.10.2020; опубл. 23.08.2021. Бюл. № 24.

ПЕРЕРАБОТКА ЦИКЛОННОЙ ПЫЛИ ФЕРРОСИЛИЦИЯ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

И. Р. Манашев¹, Э. М. Манашева²

(1 – ООО «Научно-техническая производственная фирма «Эталон», г. Магнитогорск, Челябинская область, Россия, mir@ntpf-etalon.ru; 2 – МГТУ им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Челябинская область, Россия, kadirova.elya@mail.ru)

Производство ферросилиция сопровождается образованием большого количества различных отходов, а суммарное их количество втрое превышает собственно производство ферросилиция [1]. Часть отходов (отсевы кварцита, кокса и угля, а также шлаки) утилизируется, будучи товарной продукцией для строительства и металлургии. Сухая пыль газоочисток (микрокремнезем) является важным компонентом огнеупорных бетонов. Пыль от дробления ферросилиция, также как и других ферросплавов, относится к трудно реализуемым отходам. Такая пылевидная фракция образуется в процессе измельчения и фракционирования слитков ферросилиция и последующего ее улавливания рукавными фильтрами газоочисток. Аспирационной системой может улавливаться до 3–8% пылевидных фракций ферросилиция и других ферросплавов [2]. Причиной образования пыли при дроблении ферросилиция является выделение в нем различных избыточных фаз вследствие наличия примесей, а также фазовый переход при температуре 918 °C: $\text{FeSi}_{2,3} \rightarrow \text{FeSi}_2 + \text{Si}$, который сопровождается увеличением объема и разрушением сплава.

Традиционным способом утилизации циклонной пыли (и мелочи) ферросилиция и других ферросплавов является брикетирование. Однако данная технология имеет свои недостатки, главным из которых является низкое усвоение кремния. Кроме того, связующее, используемое для брикетирования, может быть источником нежелательных примесей в стальном расплаве. Более перспективными видятся методы переработки таких кремнийсодержащих отходов в материалы, содержащие его соединения с азотом. Композиции, включающие нитрид и оксинитрид кремния и сиалоны, широко востребованы в огнеупорной промышленности [3].

За рубежом освоены способы азотирования порошков ферросилиция в печах. Технология азотирования ферросилиция печным методом была разработана японской компанией Denki Kagaku Kogyo [4]. Суть данного метода заключается в азотировании в печах сопротивления брикетов, изготовленных из смеси порошков 75%-го ферросилиция и готового азотированного ферросилиция (FeSi_3N_4), увлажненных поливиниловым спиртом. Продолжительность цикла азотирования в электропечи составляет более суток. Продукт при этом содержит 30,3–31,2% N при пористости брикетов около 30%. Полученный таким образом нитрид ферросилиция рекомендуется использовать в качестве упрочняющего агента набивных желобных масс, спекающего материала в керамике, полирующего материала и пр.

В [5] предложен способ утилизации кремнийсодержащего шлама, образующегося при обработке монокристаллов, путем его сжигания в азотсодержащей атмосфере. Для повышения экзотермичности в высушенный шлам добавляют порошки кремния и алюминия. Полученный продукт, содержащий сиалон, предлагается применять при производстве огнеупоров.

Нитрид кремния является одним из немногих бескислородных тугоплавких соединений, которые широко используются в современных промышленных процессах. Такое применение обусловлено рядом уникальных физических и химических свойств нитрида кремния и композиций на его основе. Максимальное количество материалов на основе нитрида кремния используется при производстве огнеупоров самого различного назначения. Важной областью, где широко применяют огнеупоры, содержащие Si_3N_4 , остается производство различных неформованных масс для доменного производства. Нитрид кремния в леточные и желобные массы вводится в виде «железистого» сплава (нитрида ферросилиция) [6]. Такой азотированный ферросилиций также используют в сталеплавильном производстве для насыщения азотом сталей со сверхравновесным содержанием азота, а также сталей, микролегированных азотом (трансформаторная, конструкционная (HSLA) и др.) [7].

В [8] были исследованы закономерности горения кремния в азоте, а в [9] была показана принципиальная возможность СВС азотирования стандартных марок ферросилиция и установлены некоторые закономерности их горения.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу горением азотированного ферросилиция с использованием в качестве исходного материала циклонной пыли, улавливаемой при дроблении и фракционировании ферросилиция (ПУД).

Циклонная пыль представляет собой мелкие фракции ферросилиция, образующиеся при его дроблении и фракционировании, которые накапливаются в системе пылеулавливания (рис. 1). Химический состав такой пыли, использованной в настоящей работе, представлен в таблице. Все сплавы двухфазные: циклонная пыль марки ПУД-75 включает свободный кремний и дисилицид железа. Аналогичные фазы содержит ПУД-65, а ПУД-45 состоит из FeSi и FeSi₂. В исходном состоянии продукт улавливания от дробления и фракционирования ферросилиция является порошкообразным субмикронным материалом, 90% масс. частиц которого имеют размер частиц менее 100 мкм ($\delta_{50} \approx 20$ мкм).

Процесс азотирования циклонной пыли ферросилиция в режиме горения исследовали в лабораторном СВС-реакторе объемом 15 литров (рис. 2).

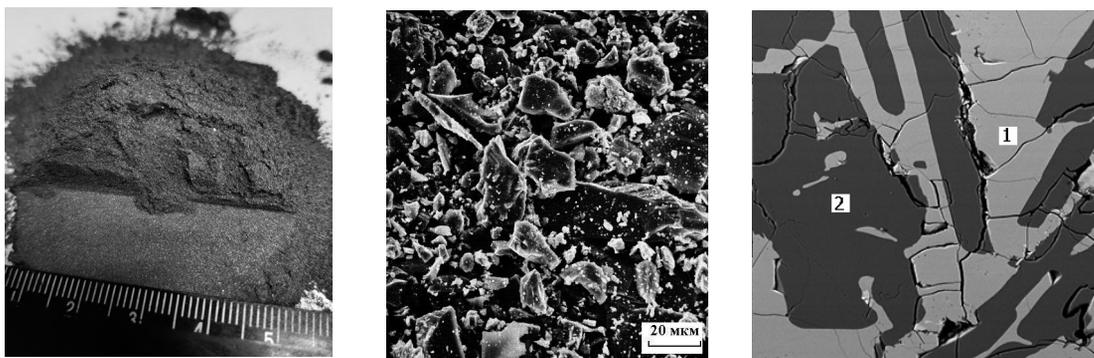


Рис. 1. Внешний вид, макро- и микроструктура продукта улавливания от дробления и фракционирования ферросилиция марки ПУД-65: 1 – FeSi₂; 2 – Si

Таблица

Химический и фазовый состав продукта улавливания от дробления и фракционирования ферросилиция, ТУ 14-142-15-04

Марка сплава	Массовая доля элементов, %						Оценочная адиабатическая температура горения, $T_{ад}$ [по данным 17]
	Si	C	S	P	Al	Mn	
ПУД-75	78,4	0,08	0,01	0,02	0,2	0,3	3960
ПУД-65	70,0	0,10	0,01	0,02	0,9	0,4	3885
ПУД-45	49,1	0,25	0,01	0,03	1,2	0,8	3360

Такая СВС-установка снабжена окнами из кварцевого стекла для визуального наблюдения за процессом синтеза и фиксирования его на видеоаппаратуру. Лабораторный реактор имеет также систему измерения температуры горения с помощью микротермопар ВР5/ВР20.

Циклонная пыль ферросилиция азотировалась в режиме горения в цилиндрических газопроницаемых контейнерах из стальной сетки диаметром 50–100 мм. Для азотирования использовали азот газообразный чистотой 99,98%. Рентгеноспектральный микроанализ исходных и сгоревших образцов осуществлялся на спектрометре последовательного действия XRF-1800. Фазовый и химический анализ исходных порошков и продуктов горения осуществлялся с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000, рентгенофлуоресцентного анализатора ARL Advant'x и газоанализатора LECO TCH600.

В процессе синтеза нитрида кремния выделяется значительное количество теплоты (~ 750 кДж/моль), что позволяет реализовывать синтез Si₃N₄ в режиме фильтрационного горения [8]. В [9] были рассчитаны адиабатические температуры горения ($T_{ад}$) сплавов кремния с железом в азоте. На основании этих данных были оценены адиабатические температуры горения сплавов марок ПУД-45, ПУД-65 и ПУД-75, использованных в экспериментах (табл.). Ввиду достаточно высоких значений теоретической температуры горения для сплавов с различной концентрацией кремния можно ожидать, что синтез

в системе ПУД ферросилиция – азот в режиме горения можно успешно реализовать без дополнительных источников подвода энергии.

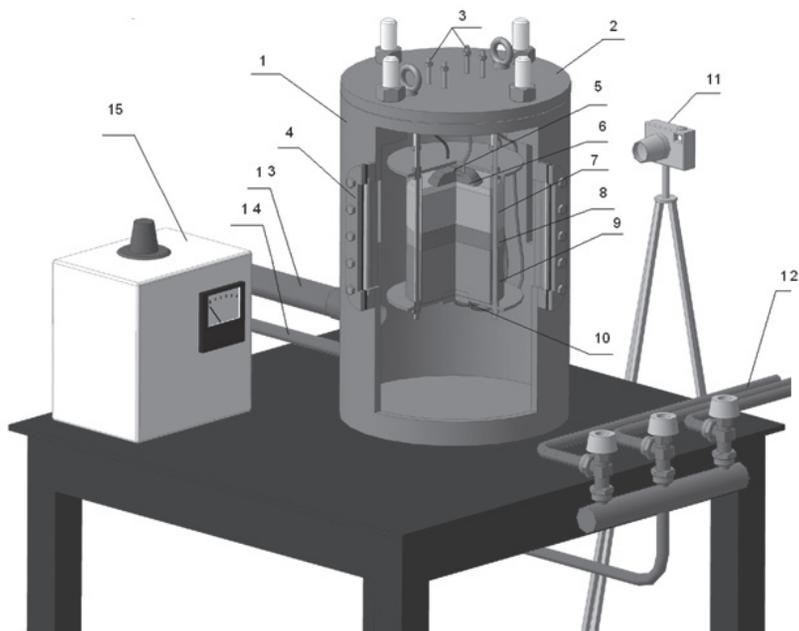


Рис. 2. Внешний вид и устройство лабораторного SVC-реактора объемом 15 л:
 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – электроконтакты; 4 – окна; 5 – спираль накаливания; 6 – запальная смесь;
 7 – продукт синтеза; 8 – условный фронт горения; 9 – шихтовая смесь; 10 – термопреобразователи;
 11 – фотовидеорегистратор; 12 – подвод техн. газов; 13 – вакуумпровод; 14 – сброс газов; 15 – ЛАТР

Процесс азотирования ферросилиция, так же как и кремния, протекает в режиме фильтрационного горения. Такой режим горения отличается сильным влиянием на характеристики процесса таких параметров реагирующей смеси, которые определяют ее фильтрационные условия, в частности давление азота, пористость шихты, размер частиц порошка, а также размеры навески шихты [10]. Чем больше пористость, тем эффективнее фильтрация, тем лучшие условия создаются для горения. Повышение давления реагирующего газа также интенсифицирует процесс горения – азот легче доставляется в реакционную зону, что повышает скорость тепловыделения.

На рисунке 3 представлены зависимости температуры горения и количества азота в продуктах синтеза от концентрации кремния в исходном ПУД. При увеличении содержания Si в ферросилиции большее количество азота фиксируется в продуктах горения, однако при этом степень превращения кремния в нитрид снижается. Дело в том, что разогрев, достигаемый при горении FeSi в азоте, много выше его температуры плавления (рис. 3, слева). Начало температуры плавления ферросилиция марок ПУД-65 и ПУД-75 ~1200 °С, а при температуре свыше 1300–1350 °С они полностью превращаются в расплав. Анализ микроструктур не полностью сгоревших образцов показал, что в волне горения происходит интенсивная коагуляция расплавившихся частиц ферросилиция. Реакционная поверхность в результате этого уменьшается, что приводит к неполному превращению $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$. Фазовый анализ продукта азотирования циклонной пыли марки ПУД-75 показал, что основной фазой такого продукта является β -нитрид кремния, своеобразной связкой которого служит железо и соединения Fe_xSi_y , равномерно распределенные по объему в виде отдельных островков размером до ~200 мкм.

В результате лабораторных исследований было установлено, что SVC-метод позволяет синтезировать продукты на основе нитрида кремния с применением в качестве исходного материала пылевидных отходов ферросилициевого производства. Реализован синтез горением в системе $(\text{Fe-Si}) - \text{N}_2$ с использованием наиболее распространенных марок ПУД ферросилиция, определены закономерности горения данной системы.

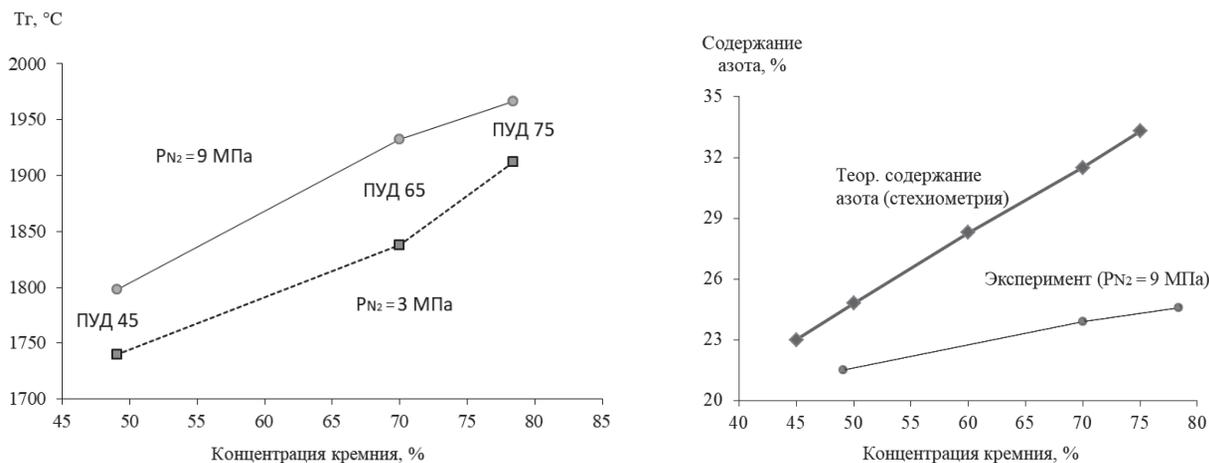


Рис. 3. Влияние концентрации кремния в ПУД ферросилиция на температуру горения (слева) и содержание азота (справа)

Полученные в лабораторных условиях данные были использованы для разработки технологии переработки ПУД ферросилиция в промышленных СВС-реакторах объемом 0,15 м³ в условиях научно-технической производственной фирмы «Эталон» (г. Магнитогорск). Созданные мощности СВС-производства имеют потенциал переработки до 5000 т/год мелочи и циклонных пылей ферросилиция и других ферросплавов. Предложенный технологический процесс переработки ПУД ферросилиция включает следующие стадии: сушка, дозировка, перемешивание шихтовых кремнийсодержащих порошков; загрузка шихты в тигли и установка их в реакторы; герметизация, подача в реакторы газообразного азота и синтез в режиме горения; охлаждение продукта в реакторах, выгрузка тиглей с продуктом; разделка тиглей и переработка синтезированного продукта. Готовые слитки нитрида ферросилиция передаются в дробильно-помольное отделение для получения товарного продукта (кусок, гранулы, тонкомолотый порошок). В настоящее время СВС-нитрид ферросилиция начал использоваться специализированными производителями огнеупорных леточных и желобных масс для доменного производства. Благодаря использованию композиционного нитрида ферросилиция достигается повышенная прочность, износостойкость и стойкость огнеупора к окислению, снижается коэффициент термического расширения при одновременном росте теплопроводности. Освоение производства улучшенных леточных масс с композиционным нитридом ферросилиция позволяет отечественным компаниям довольно успешно конкурировать с импортными поставщиками, занимающими большую долю рынка таких огнеупоров. Так, по данным ПАО «ММК», применение отечественной леточной массы с добавкой композиционного нитрида ферросилиция в I квартале 2021 года на домнах № 9 и 10 (каждая объемом 2000 м³) показало следующие результаты (средние значения): удельный расход леточной массы – 0,32 кг/т (против 0,45 кг/т у массы китайского производства) при продолжительности выпусков 1 ч 11 мин и удельном расходе буров на вскрытие летки ~1,7 шт.

Список литературы

1. Pavlov S. V., Snitko Yu. P., Plyukhin S. B. Wastes and emissions in production of ferrosilicon // *Elektrometallurgiya*. 2001. № 4. P. 22–28.
2. Gasik M. I. Problems of dispersion of high-percentage ferrosilicon with formation of toxic poisons // *Steel*. 1996. Vol. 38. № 8. P. 26–30.
3. Кащеев И. Д. Свойство и применение огнеупоров: справочное издание. М.: Теплотехник, 2004. 352 с.
4. Patent 1461119, GB. Int. Cl. C01B21/06. Method for Treatment of Ferrosilicon Nitride // Iwamoto S. Denki Kagaku Kogyo. Publ. 13.01.1977.
5. Miyamoto Y., Kanehira S., Radwan M. Recycling of Industrial Wastes to SiAlONs // *Refractories applications and News*. 2004. V. 9. № 1.
6. Lopes A. B. The Influence of Ferro Silicon Nitride on the Performance of the Modern Taphole Mud for Blast Furnace // *Refractories Applications and News*. 2002. V. 7. № 5. P. 26–30.
7. Манашев И. Р. Опыт производства и применения композиционного нитрида ферросилиция // Сборник трудов XVI Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металлов. Екатеринбург, 2021. С. 374–381.
8. Мукасян А. С., Степанов Б. В., Гальченко Ю. А., Боровинская И. П. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте // *Физика горения и взрыва*. 1990. № 1. С. 45–52.
9. Ziatdinov M. Kh., Shatokhin I. M., Leont'ev L. I. SHS Technology for Composite Ferroalloys. 6. Nitrides of Ferrosilicon and Boride of Ferrotitanium // *Steel in Translation*. 2018. Vol. 50. № 7. P. 269–276.

УДК 544.015.3. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.32.49.041

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ШЛАКОВ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

А. Н. Дильдин, И. В. Чуманов, М. А. Матвеева, А. В. Новоселов

(ФГБОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Златоуст, Челябинская область, Россия, chumanoviv@susu.ru)

Исследования в области совершенствования методик переработки и утилизации шлаков металлургического производства остаются актуальными [1–3]. Установлено, что в результате утилизации шлака возможно получать не только стройматериалы и их составляющие, но и металл, пригодный для дальнейшей переработки и использования.

Наряду с традиционными подходами активно развиваются новые направления переработки шлаков [3–5]. В ряде работ отмечается, что переработка отвальных шлаков сталеплавильного производства с целью извлечения металлической составляющей должна включать этап высокотемпературного восстановления вещества [6–7].

Исследования утилизации отходов металлургического производства развиваются примерно в одном направлении. Предыдущие исследования показали, что эффективность этапов восстановления зависит как от температурных условий, так и от активности компонентов, определяемых составом шлака и вносимых добавок [8–10]. Однако при разработке технологических мероприятий по утилизации шлаков сталеплавильного производства всего несколько исследователей уделили внимание вопросам термодинамического моделирования высокотемпературного восстановления шлакового материала [10–11].

Термодинамическое моделирование высокотемпературного восстановления вещества шлаковых отвалов проводили с использованием программного комплекса FactSage [12, 13] (версия 7.0). При моделировании процесса в качестве восстановителя использовали твердый углерод. Использованные в процессе моделирования в качестве исходных данные о составе шлака получены по результатам микрорентгеноспектрального исследования образцов шлака, взятого с отвалов Кусинского литейно-машиностроительного завода (табл.). В таблице представлены данные о результатах определения состава исходного шлака и состава его магнитной части, полученной в ходе магнитной сепарации.

Таблица

Химический состав шлаковых материалов, % по массе

Оксиды	Исходный шлак	Магнитная часть исходного шлака
MgO	1,949	1,786
Al ₂ O ₃	9,643	8,518
SiO ₂	63,613	38,054
Na ₂ O	0,847	0,768
K ₂ O	1,666	0,999
CaO	6,883	5,521
TiO ₂	1,567	1,077
Cr ₂ O ₃	0,016	0,139
MnO	0,72	1,12
Cu ₂ O	0,425	0,171
ZnO	0	0,457
Fe ₃ O ₄	12,672	41,39

Моделирование было выполнено для интервала температур 1000–1700 °С с шагом в 10 °С при давлении газовой фазы, равном 0,1 МПа. Термодинамический расчет проводился на 100 г шлака. При моделировании принималось, что в систему введено избыточное количество углерода (графита). Согласно предварительным расчетам, на 100 г шлака избранного состава достаточно взять 20 г углерода. В составе реакционной массы также учли содержание 10 г оксида бора, поскольку данный оксид необходим для обеспечения жидкоподвижности шлака указанного состава при его высокотемпературном восстановлении в плавильном агрегате. Для моделирования использованы базы FSstel, FToxid, FactPS.

Результаты моделирования:

1. Восстановление шлака без проведения предварительной магнитной сепарации должно приводить к образованию относительно небольшого количества металлической фазы, что в условиях преобладания шлакового расплава на основе оксида кремния (с высокой вязкостью) будет затруднять процесс образования консолидированного металлического расплава и, по-видимому, нецелесообразно.

2. Наиболее эффективно процесс восстановления будет идти при температурах выше 1550 °С. Состав металла, образовавшегося при температурах выше 1550 °С, будет включать в себя значительное количество (20–30 масс. %) восстановленного кремния, т. е. фактически такой металл будет представлять собой ферросилиций.

Результаты термодинамического моделирования процессов высокотемпературного восстановления литейных шлаков были сопоставлены с результатами экспериментальных лабораторных исследований. Полученные данные открывают возможность для определения условий по созданию технологий глубокой переработки отвальных шлаков металлургического производства.

Полученные экспериментальные данные указывают на низкую эффективность использования немагнитной фракции шлака в процессе жидкофазного восстановления. Повышению такой эффективности способствовало бы предварительное проведение дополнительных операций по разделению исходной немагнитной составляющей на пустую породу и металлосодержащие компоненты.

Список литературы

1. Зоря В. Н., Коровушкин В. В., Пермяков А. А., Волынкина Е. П. Исследование минерального состава и кристаллической структуры железосодержащих компонентов техногенных отходов металлургического комплекса // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2015. Т. 58 (5). С. 359–366.
2. Федосеева Е. Н., Занозина В. Ф., Зорин А. Д., Самсонова Л. Е. Получение железоксидного пигмента из пыли металлургического производства для использования в строительстве // Металлург. 2015. № 5. С. 374–379.
3. Леонтьев Л. И., Шешуков О. Ю., Михеенков М. А., Степанов А. И., Зуев М. В., Степанов И. А. Технологические особенности переработки шлаков ДСП и АКП в строительные материалы и опыт утилизации рафинировочного шлака в ОАО СТЗ // Сталь. 2014. № 6. С. 106–109.
4. Ma N., Houser J. B. Recycling of steelmaking slag fines by weak magnetic separation coupled with selective particle size screening // Journal of Cleaner Production. 2014. Vol. 82. P. 221–231.
5. Чижевский В. Б., Шавакулева О. П., Дегодя Е. Ю., Мудрых Н. А. Глубокая переработка сталеплавильных шлаков // Сталь. 2014. № 4. С. 124–126.
6. Веселовский А. А. Извлечение никеля из отвального печного шлака шахтной плавки комбината «Южуралникель» // Металлург. 2015. № 6. С. 26–28.
7. Шакуров А. Г., Журавлев В. В., Паршин В. М., Школьник Я. Ш., Чертов А. Д. Комплексная переработка жидких сталеплавильных шлаков с восстановлением железа и получением качественной товарной продукции // Сталь. 2014. № 2. С. 75–81.
8. Gel'manova Z. S., Filatov A. V. Projects for Making Efficient Use of Factory Wastes to Reduce the Load on the Environment // Metallurgist. 2016. V. 59 (9–10). P. 747–751.
9. Toporov V. A., Osetrov V. D., Murzin A. V., Zhilin A. M., Mikurova M. I., Konstantinov K. S. Manufacture of an Iron-Bearing Additive to Make Cement from Steelmaking Wastes // Metallurgist. V. 201458 (7–8). P. 568–569.
10. Shakurov A. G., Zhuravlev V. V., Parshin V. M., Shkol'nik Y. S., Chertov A. D. Processing of liquid steelmaking slags to obtain commercial products // Steel in Translation. 2014. V. 44 (2). P. 166–172.
11. Нохрина О. И., Рожихина И. Д., Рыбенко И. А., Ходосов И. Е. Разработка основ энергоэффективных процессов металлизации с использованием термодинамического моделирования // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. Т. 59 (4). С. 237–244.
12. Trofimov E., Chumanov I., Dildin A., Samoylova O. On expediency of the preliminary heat treatment for liquid-phase reduction of waste steelmaking slag // American Journal of Applied Sciences. 2015. V. 12 (12). P. 952–961.
13. Dildin A. N., Chumanov I. V., Trofimov E. A., Zherebtcov D. A. Improving of deep processing techniques for waste in steel-melting production. Part II. Development of the process flow diagram // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Chernaya Metallurgiya. 2017. V. 60. № 3. P. 175–180.

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭФФЕКТИВНОСТИ СЖИГАНИЯ ОТХОДОВ В СОСТАВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ

П. А. Стрижак¹, К. Ю. Вершинина², Д. С. Романов³

(Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, pavelspa@tpu.ru)

Одними из недостаточно оцененных (особенно в странах-экспортерах) ресурсов, которые могут стать сырьем для получения энергии, являются отходы угле- и нефтепереработки. С учетом ежегодного прироста объемов потребления нефти и угля [1, 2] количество таких отходов пропорционально растет, и, к сожалению, уровень современных технологий не позволяет свести их к безопасному минимуму. Кроме этого, в мире уже накоплено большое количество отходов угольного и нефтяного происхождения, которые нуждаются в утилизации. Помимо методов вторичной переработки, отходы можно непосредственно использовать в качестве топлива. В чистом виде отходы угле- и нефтепереработки сжигать либо очень затруднительно, либо небезопасно. Однако можно готовить влажные топливные смеси (суспензии) на основе этих отходов и получать при этом ряд положительных экономических, энергетических и экологических результатов [3].

Целью данной работы является расчет обобщенного относительного показателя эффективности топливных суспензий на основе угольного шлама с учетом критериев, относящихся к категории энергетики, экономики, социальной жизни, безопасности на предприятии и защиты окружающей среды. Для расчета используются методы многофакторного анализа (Multiple-Criteria Decision-Making (MCDM) [4]), которые находят широкое применение в исследовательской практике для анализа эффективности различных технических решений, новых продуктов и проектов. Полученные в настоящем исследовании результаты являются значимыми с научной и технической точек зрения, так как позволяют оценить перспективность топлив разных составов в широком диапазоне варьирования приоритета параметров.

Исследовались топлива следующих составов: 1 – 100% угольный шлам (влажный); 2 – 55% угольная пыль, 45% вода; 3 – 40% угольный шлам (сухой), 50% вода, 10% отработанное турбинное масло; 4 – 50% угольный шлам, 10% торф, 40% вода; 5 – угольная пыль. В отдельных экспериментах для данных топлив определялись времена задержки зажигания, длительности горения, теплотворная способность, минимальная температура зажигания, зольность, концентрации оксидов азота и серы в дымовых газах. Методики приготовления топлив, описание стенда и средств регистрации, методы обработки экспериментальных данных описаны подробно в [3].

Для определения относительной эффективности (A_n) каждого топлива по методикам MCDM необходимо выбрать ряд критериев, на основе которых будет производиться оценка. В рамках данной работы все выбранные критерии разделены на пять групп: 1) экономические; 2) экологические; 3) энергетические; 4) социальные; 5) критерии безопасности технологического процесса. К каждой группе относятся следующие конкретные характеристики: 1) удельная стоимость топлива, затраты на транспортировку, доступность топлива; 2) концентрации серы и азота в продуктах сгорания; 3) время задержки газофазного и гетерогенного зажигания, длительность полного горения, удельная теплота сгорания, минимальная температура зажигания, зольность; 4) возможность сохранения земельных ресурсов, возможность сохранения энергетических ресурсов; 5) пожаробезопасность, пыление.

На сегодняшний день существует большое количество методик поиска оптимального решения, учитывающих множество критериев [4]. В ходе анализа современных подходов к многофакторному анализу, учитывая специфику энергетического сектора, были выбраны несколько методик MCDM. К ним относятся Weight sum method (WSM), Weight product method WPM и метод Analytic Hierarchy Process (АНР). Данные методы характеризуются удобством применения в рамках энергетического сектора и достаточной ясностью производимых расчетов. Характеристика алгоритма расчета по каждому подходу представлена в [4]. Спецификой настоящей работы является расчет показателя эффективности топливных смесей относительно угля, который является традиционным энергоресурсом для тепловых станций и котельных. Также расчет проводился для трех разных регионов мира (Китай, Россия и Япония), что позволяло варьировать значимость тех или иных параметров, а также учитывать возможные отличия в стоимости и доступности компонентов, затратах на доставку. Было принято, что весовые коэффициенты для энергетических критериев и критериев безопасности равны для всех стран,

поскольку данные параметры имеют привязку к технологическому процессу производства энергии, основы которого одинаковы для всех регионов, независимо от курса развития.

Таблица иллюстрирует результаты расчета относительного показателя эффективности топлив разных компонентных составов (использованы экспериментальные характеристики, полученные при сжигании топлив при 900 °С). Методы многофакторного анализа помогают определить уровень соответствия между новыми типами топлив и хорошо изученными топливами. В настоящей работе суспензии на основе отходов характеризовались большей эффективностью в сравнении с углем и водоугольной суспензией (отличие в 1,5–50 раз). Наилучшей суспензией при расчете по WSM и WPM оказалась смесь на основе отхода углеобогащения и отработанного турбинного масла ($A_n = 0,662 \div 0,800$). По методу АНР максимальный показатель эффективности имеет отход углеобогащения без добавок ($A_n = 0,790 \div 0,887$).

Таблица

Относительные показатели эффективности использования топлив

	100% угольный шлам (влажный)	55% угольная пыль, 45% вода	40% угольный шлам (сухой), 50% вода	50% угольный шлам, 10% торф, 40% вода	100% угольная пыль
По методу WSM					
Россия	0,714	0,553	0,758	0,681	0,535
Китай	0,697	0,552	0,752	0,664	0,502
Япония	0,677	0,511	0,759	0,660	0,471
По методу WPM					
Россия	0,562	0,335	0,686	0,599	0,296
Китай	0,551	0,337	0,694	0,589	0,278
Япония	0,535	0,275	0,705	0,582	0,236
По методу АНР					
Россия	0,852	0,113	0,216	0,545	0,045
Китай	0,867	0,083	0,219	0,543	0,031
Япония	0,791	0,045	0,200	0,503	0,017

Обобщая проведенное исследование, можно сделать вывод о том, что оценку и сопоставление нескольких топливных альтернатив целесообразно проводить, применяя методы MCDA. В целом без их применения не представляется возможным выявление наилучших вариантов при возрастании числа влияющих факторов. Также важно отметить, что конечный результат MCDA анализа не дает полной картины для понимания конкретных преимуществ и недостатков топливных альтернатив. Для этого необходимо обращаться к матрицам сравнения абсолютных, а также нормированных значений параметров. Несмотря на это, методики многокритериального анализа могут использоваться как инструмент для качественной и количественной оценки перспектив планирования, проектирования и использования технологий утилизации горючих отходов для получения энергии.

Расчет по методике АНР дает максимальное отклонение от результатов по WSM и WPM (разница для одного и того же топлива может достигать 90%). Такая разница обусловлена особенностями алгоритма выбора весовых коэффициентов, а также наличием нулевого уровня иерархии, который оказывает доминирующий вклад в итоговый показатель. Для развития модели оценки топлив по АНР-методу целесообразно менять параметр нулевого уровня иерархии для анализа с акцентом на установленный приоритет. Итоговый показатель эффективности изменяется при варьировании температуры в камере сгорания. В настоящей работе изменение может составлять 5–20% при варьировании температуры в диапазоне 700–900 °С. При этом экстремум A_n зависит от температуры неоднозначно и определяется особенностями нормирования параметров при разных температурах.

Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют наглядно показать, что, несмотря на ряд недостатков, топливные суспензии на основе отходов могут конкурировать с углем. Полученные оценки могут быть использованы как с прикладной целью для инженерных изысканий, так и для информирования представителей промышленных предприятий и других заинтересованных сторон.

Исследование поддержано грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2020-806 (договор № 13.1902.21.0014).

Список литературы

1. Asif M., Muneer T. Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2007. V. 11. P. 1388–1413.
2. Azzuni A., Breyer C. Definitions and dimensions of energy security: a literature review // *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 2018. V. 7. Article number e268.
3. Nyashina G. S. et al. Effective incineration of fuel-waste slurries from several related industries // *Environ. Res.* 2019. V. 176. Article number 108559.
4. Kumar A. et al. A review of multi criteria decision making (MCDM) towards sustainable renewable energy development // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 69. P. 596–609.

УДК 544.3. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.95.47.043

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА

*И. А. Успенская, Н. А. Коваленко, А. С. Архипин, Е. В. Белова, А. В. Дзубан,
С. В. Курдакова, А. С. Матвеев, А. С. Малютин, А. В. Нестеров, В. Г. Петров
(МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия, ira@td.chem.msu.ru)*

Работа предприятий по производству минеральных удобрений сопровождается образованием крупнотоннажных отходов, объем которых достигает десятков миллионов тонн. Один из продуктов «большой» химии – фосфорная кислота и ее соли. При получении 1 т H_3PO_4 в зависимости от сырья и принятой технологии образуется 3,6–6,2 т фосфогипса (ФГ) в пересчете на сухое вещество. Он представляет собой тонкодисперсный порошок с размерами частиц от 0,5 до 1 мм, который в зависимости от процесса получения может находиться в форме дигидрата сульфата кальция или полугидрата. В качестве примесей присутствуют неразложившийся фосфат кальция, остатки фосфорной кислоты, полуторные оксиды, соединения стронция и фтора, микропримеси редкоземельных и радиоактивных элементов. При сухом складировании фосфогипса (без предварительной нейтрализации) в газовую фазу выделяется в среднем 10 г фтора на 1 т ФГ; примерно 10% фтора вымывается атмосферными осадками.

За годы работы заводов по производству фосфорной кислоты в РФ скопилось более 500 млн т фосфогипса; эти отходы занимают значительные площади, требуют дополнительных расходов и оказывают отрицательное воздействие на окружающую среду. Так, в работе [1] на основании анализа представительного массива статистических данных сделан вывод, что есть корреляция между близостью мест проживания к действующим производствам H_3PO_4 и частотой проявления рака у детей, в частности нейроэктодермических опухолей.

В связи с этим проблема разработки способов использования фосфогипса становится все более актуальной. Очевидно, что задача его утилизации может быть решена только в комплексе, так как вопрос рентабельности является ключевым при принятии решения о модернизации существующей или внедрении новой технологии. При этом следует учитывать не только те конкретные условия, которые актуальны в данный момент на данном предприятии, а рассматривать проблему в более широком контексте, учитывая разницу в составе сырья, варьирование условий технологического процесса, географию расположения заводов-производителей и предприятий – потенциальных потребителей продуктов переработки фосфогипса, меняющуюся конъюнктуру рынка.

Проект РФФИ «Физико-химическое моделирование процессов переработки фосфогипса как основа создания новых технологий утилизации техногенных отходов» направлен на построение физико-химической модели многокомпонентной системы H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ln^{3+} , RN^{n+} // NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2O (Ln – РЗЭ, RN – радионуклиды) для создания новых технологий комплексной переработки фосфогипса: очистки от природных радионуклидов, выделения и разделения РЗЭ, получения гипса, пригодного для применения в строительной индустрии и сельском хозяйстве. Предложенные параметры моделей могут быть использованы при термодинамическом моделировании и других систем, включающих эти составляющие и представляющих интерес для решения проблемы утилизации техногенных отходов. В рамках

проекта создается база данных и программное обеспечение, с помощью которых пользователи смогут самостоятельно рассчитывать условия устойчивости фаз и выделения целевых компонентов. Основные задачи, которые могут быть решены с использованием предлагаемых моделей:

- разработка технологии очистки гипса и РЗЭ от природных радионуклидов;
- разработка технологии отделения РЗЭ от природных радионуклидов с последующим разделением концентрата РЗЭ.

При построении термодинамических моделей сложных систем традиционно используют принцип последовательного возрастания размерности задачи, поэтому качество описания многокомпонентных солевых систем в значительной степени определяется достоверностью описания свойств бинарных и тройных подсистем. Приведенные ниже иллюстрации (рис. 1, 2) демонстрируют возможности предложенных моделей систем, содержащих нитраты уранила, тория, РЗЭ. Подробное описание моделей и результаты расчета термодинамических свойств и условий фазовых равновесий приведено в работах [2–5].

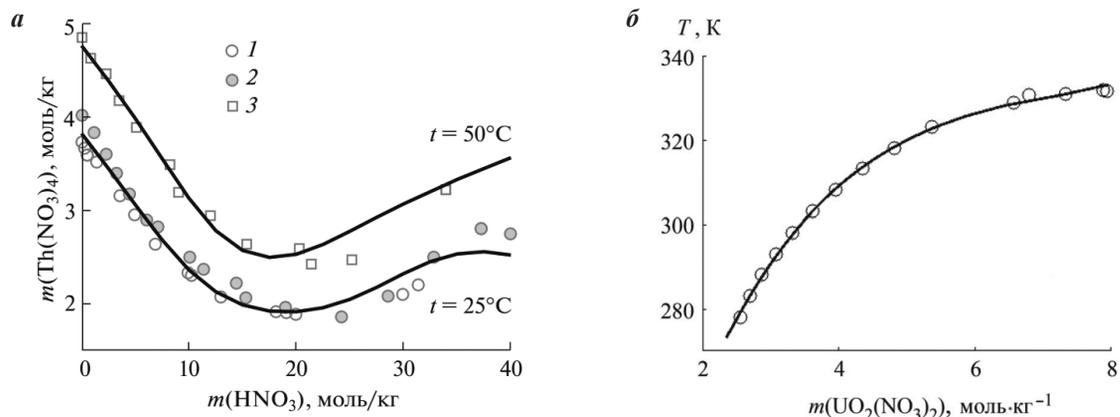


Рис. 1. Результаты термодинамического моделирования систем, содержащих радиоактивные изотопы:
a – изотермы растворимости $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ при 25 и 50°C, символы – литературные данные, относящиеся к разным температурам (1 [6], 2, 3 [7]); *б* – растворимость $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде при разных температурах, символы – экспериментальные данные [8]; сплошные линии – расчет

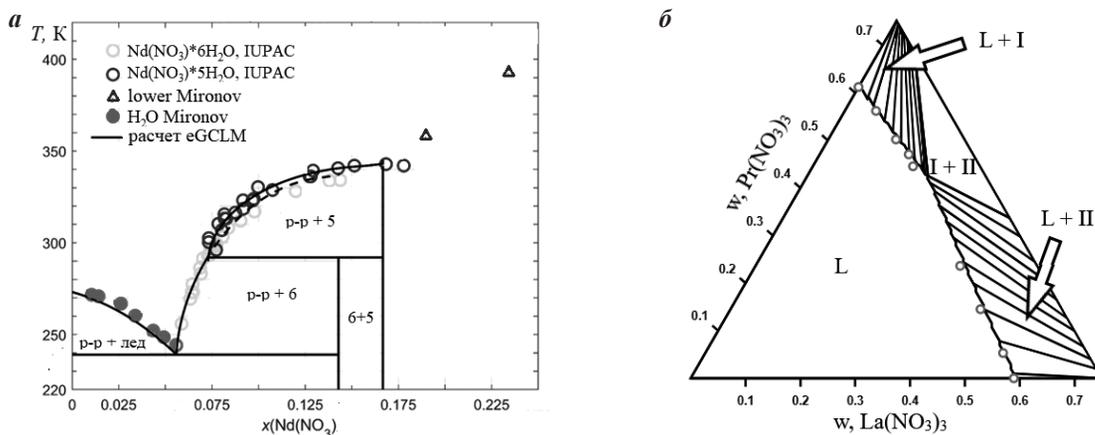


Рис. 2. Результаты термодинамического моделирования систем, содержащих РЗЭ:
a – фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$; *б* – сечение фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O}-\text{La}(\text{NO}_3)_3-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ при 20°C; символы – экспериментальные данные [9], сплошная линия – расчет;
L – жидкий раствор, *I* – твердый раствор $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($x > 0,91$),
II – твердый раствор $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ($x < 0,45$)

Разработанная термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ использована для оценки устойчивости содержащих кальций кристаллических фаз, таких как $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в зависимости от температуры и общего состава системы. Расчеты фазовых равновесий в этой четверной системе позволили предложить новый оригинальный способ выделения гипса перекристаллизацией из смешанных солей и предложить оптималь-

ные условия проведения этого процесса. Независимый эксперимент подтвердил результаты моделирования.

Созданная база данных и программный комплекс расчета фазовых и химических равновесий могут быть успешно использованы при разработке экстракционной технологии разделением концентрата РЗЭ. В рамках проекта предложены модели органической фазы, которые в отличие от существующих количественно характеризуют ее отличия от идеального поведения. Для параметризации и валидации моделей органической фазы использованы результаты собственных экспериментальных исследований термодинамических свойств систем, содержащих ди-(2-этилгексил) фосфорную кислоту (Д2ЭГФК), ди-(2-этилгексил) фосфаты РЗЭ и различные органические разбавители, а также результаты экстракционных опытов в системах вода – нитрат РЗЭ – азотная кислота – Д2ЭГФК – органический растворитель (для большинства РЗЭ в качестве последнего использован *o*-ксилол). Приведенные ниже графики (рис. 3) иллюстрируют возможность описания экстракционных равновесий с помощью предлагаемых моделей водной и органической фаз.

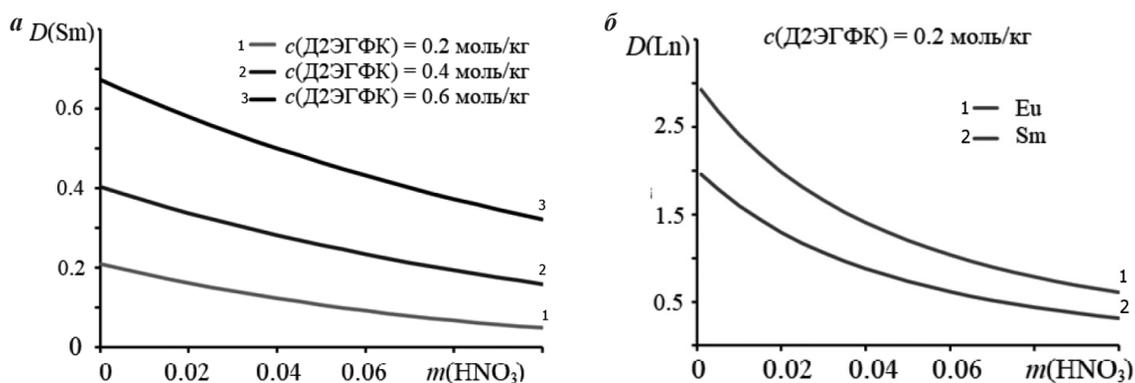


Рис. 3. Расчет с помощью построенной термодинамической модели экстракционных равновесий в системах вода – нитрат РЗЭ – азотная кислота – Д2ЭГФК – *o*-ксилол:

- а** – зависимость коэффициента распределения самария от концентрации азотной кислоты при содержании Д2ЭГФК в *o*-ксилоле 0,2; 0,4 и 0,6 моль/кг, $c(\text{Sm}(\text{NO}_3)_3) = 0,1$ моль/кг, $m_{\text{водн}} = m_{\text{орг}}$;
- б** – зависимость коэффициента распределения европия и самария от концентрации азотной кислоты, $c(\text{Ln}(\text{NO}_3)_3) = 0,03$ моль/кг /кг, $c(\text{Д2ЭГФК}) = 0,3$ моль/кг, $m_{\text{водн}} = m_{\text{орг}}$

В результате проведенных экспериментальных и расчетно-теоретических исследований построены термодинамические модели водных и органических фаз, которые могут быть использованы при моделировании процессов переработки фосфогипса с целью оптимизации существующих и разработки новых технологических решений. Адекватность предложенных моделей и их прогнозирующая способность проверены на независимых экспериментальных данных. Возможность инкорпорирования моделей в программный комплекс для расчета фазовых и химических равновесий расширяет сферу их практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-29-24167).

Список литературы

1. Ortega-García J. A. et al // Environmental Research. 2017. V. 156. 63–73.
2. Малютин А. С. и др. // Вестник Московского ун-та. Сер. 2: Химия. 2020. Т. 61, №2. С. 83–89.
3. Малютин А. С., Коваленко Н. А., Успенская И. А. // ЖНХ. 2020. Т. 65, № 5. С. 711–716.
4. Novikov A. A., Dzuban A. V. et al // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. № 5. P. 1839–1855.
5. Дзубан А. В., Галстян А. А., Коваленко Н. А., Успенская И. А. // ЖФХ. 2022. Т. 96, №3.
6. Ferraro J. R., Katzin L. I., Gibson G. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 3. P. 909.
7. Волк В. И., Вахрушин А. Ю., Мамаев С. Л. // Радиохимия. 1999. Т. 41. №3. С. 212.
8. Volk V. I. et al. // At. Energy. 2018. V. 124. № 5. P. 315
9. Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates (IUPAC Solubility Data Series, Vol. 13). 1st ed. / ed. Siekierski S., Salomon M., Mioduski T. Pergamon Press, 1983. 490 p.

МАССОПЕРЕНОС И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ УГЛЕЙ

*Е. А. Салганский¹, В. М. Кислов¹, М. В. Цветков¹, А. Ю. Зайченко¹, Д. Н. Подлесный¹,
М. В. Салганская¹, Ю. Ю. Цветкова¹, Х. М. Кадиев², М. Я. Висалиев², Л. А. Зекель²*

(1 – Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия;

2 – Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия, sea@icp.ac.ru)

Фильтрационное горение в режиме противотока обеспечивает возможность эффективного массопереноса соединений. Благодаря такой особенности можно реализовать совершенно новый процесс выделения ценных металлов и их соединений в волне фильтрационного горения. В ИПХФ РАН было показано, что если подвергнуть процессу фильтрационного горения смеси, содержащие металлы, образующие относительно легколетучие (при температурах на уровне 800–1200 °С) продукты (как восстановления, так и окисления), то соответствующие металлы могут быть эффективно извлечены из исходной смеси, благодаря уникальным условиям, формируемым в режиме фильтрационного горения [1, 2]. При фильтрационном горении в режиме противотока в сложных системах, в которых возможно протекание различных физико-химических процессов, наблюдается пространственное разделение зон превращений твердого топлива. На примере металлсодержащих смесей установлено разделение в пространстве процессов окисления, испарения и конденсации, выделения целевых продуктов. Появляется возможность селективного концентрирования и выделения металлов и их производных, когда в определенной зоне реактора идет накопление соединений металлов за счет непрерывного испарения и конденсации этих соединений. При этом возможно два способа выведения соединений металлов из реактора:

1) когда температура на выходе из реактора выше температуры конденсации соединений металлов, и соединения металлов выносятся из реактора газовым потоком, после чего их конденсируют и собирают в отдельном устройстве (например, циклон, электрофильтр и т. п.);

2) когда температура на выходе из реактора ниже температуры конденсации соединений металлов, и соединения металлов выгружают из реактора с зольным остатком. За счет концентрирования соединений металлов становится экономически целесообразным дальнейшее их извлечение традиционными способами рафинирования (экстракция, растворение, выщелачивание, термообработка и т. п.).

При этом в едином процессе горения совмещаются два промышленных процесса: образование энергетического синтез-газа (водород + оксид углерода), который может быть использован для получения энергии, и выделение целевого продукта из зоны реакции и концентрирование его в твердом остатке. Было принципиально показано, что в условиях волны фильтрационного горения можно извлекать соединения таких металлов, как цинк, кадмий, молибден и др. [3–5]. Открываются технологические возможности использования фильтрационного горения для выделения ценных элементов из различных традиционных и, что особенно важно, нетрадиционных источников (бедные руды, отходы производства, тяжелые нефтяные остатки, углеотходы и пр.).

Для теоретического обоснования выбора значений управляющих параметров процесса фильтрационного горения проведен термодинамический анализ поведения металлсодержащих систем в условиях волны горения. Химический состав равновесной смеси рассчитывали с помощью стандартной пользовательской программы TERRA [6]. По результатам расчетов металлы разделены на две группы, в первую вошли образующие как конденсированную, так и газообразную фазу в продуктах и во вторую – металлы, находящиеся только в конденсированной фазе.

Полагаем, что исходная твердая фаза состоит из следующих компонентов: C + H + металл + S. Бруттоформулу углеводородной матрицы примем следующей: C₁H_{0,5} – это близко к формуле многих тяжелых нефтяных остатков. На основе литературных данных проведен анализ содержания стратегически важных металлов в виде примесей в различном сырье: угли, нефтекокс, тяжелые нефтяные остатки, бедные руды, отвалы энергетических предприятий, хвосты обогатительных фабрик. По результатам анализа определены предполагаемые объекты исследований: Be, Bi, Cd, Co, Cs, Ga, Ge, Hf, In, Li, Nb, Ni, Rb, Sc, Se, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Yb, Zr [7]. В качестве газовой фазы рассмотрен воздух. Полагали, что азот не вступает в химические реакции в рассматриваемых условиях, поэтому в расчетах не участвует. Таким образом, рассматриваемая система имеет вид MemC₁H_{0,5}O_xS_y. Содержание металла

в исходной смеси составляло 0,5 масс. % от углерода, содержащегося в основной углеводородной матрице. В соответствии с выбранным содержанием рассчитывали параметр m для каждого металла.

К первой группе отнесены металлы: Bi, Cd, Cs, Ge, In, Li, Rb, Se, Te, Tl, W. В случае наличия соединений металлов в газовой фазе, как правило, это следующие соединения: металлы, оксиды, гидроксиды, сульфиды и сульфаты металлов. В условиях волны фильтрационного горения за счет постоянного испарения и конденсации возможно организовать массоперенос соединений металлов первой группы с целью их концентрирования в определенной зоне реактора.

Ко второй группе относятся металлы: Be, Co, Hf, Ga, Nb, Ni, Sc, Sr, Ta, Ti, V, Y, Yb, Zr. Концентрирование металлов из этой группы возможно лишь в зольном остатке при выгорании органической части топлива. Чем выше содержание органической части в исходном топливе, тем выше степень концентрирования металлов в золе. Концентрирование металлов позволит проводить их дальнейшее извлечение традиционными методами.

Для исследований использовали древесный или бурый уголь с предварительно нанесенными солями металлов. Начальная концентрация металлов в углях составляла 0,1 % масс. Показано, что температура горения древесного угля составляет почти 1200 °С. Массовая скорость горения составляет 0,14 г/с. При горении древесного угля получен газ с теплотой сгорания 4,5 МДж/м³. При сжигании бурого угля температура горения примерно на 100 °С выше, чем при сжигании древесного угля, скорость горения также выше. Теплота сгорания газообразных продуктов примерно одинакова для обоих видов углей и составляет 4,3–4,5 МДж/м³. Определены формы соединений металлов в продуктах.

По металлам первой группы приведены результаты исследований выделения соединений висмута, молибдена и вольфрама из углей. Установлено, что соединения висмута практически полностью возгоняются в газообразные продукты. Молибден и вольфрам образуют соединения с компонентами золы и не возгоняются. Существует минимальная концентрация этих металлов, выше которой происходит их возгон в газообразные продукты.

По металлам второй группы приведены результаты исследований выделения соединений ванадия, никеля и кобальта с последующим гидрометаллургическим извлечением металлов из зольных остатков. Проведено выщелачивание из зольного остатка соединений металлов водой, кислотами, перекисью водорода и их смесями. Установлено, что соединения ванадия практически полностью переходят в раствор при выщелачивании растворами кислот. Результаты рентгенофазового анализа и выщелачивания показали, что в зольных остатках присутствуют соединения никеля и кобальта, стойкие к действию водных растворов кислот и других окислителей. Вследствие этого максимальная степень извлечения никеля и кобальта из зольных остатков газификации не превышала для древесного угля: 59% никеля, 61% кобальта и ~100% ванадия и для бурого угля: 40% никеля, 28% кобальта и ~100% ванадия.

Следует подчеркнуть, что этот процесс можно провести и в обычном печном режиме, нагревая всю реакционную массу в среде соответствующего газа, но в таком случае будет затрачено во много раз больше энергии, чем для осуществления тех же процессов с помощью сверхadiaбатических режимов фильтрационного горения, потому что постоянная рекуперация тепла в волне фильтрационного горения и тот факт, что при этом оказывается прогретой лишь небольшая часть реакционной массы, определяют высокий энергетический КПД.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24029-мк и Государственного задания АААА-А19-119-022690098-3. Часть анализов производилась на оборудовании АЦКП ИПХФ РАН и ИНХС РАН.

Список литературы

1. Манелис Г. Б., Глазов С. В., Лемперт Д. Б., Салганский Е. А. // Известия АН. Сер. Химическая. 2011. № 7. С. 1278–1294.
2. Заславский Г. Е., Лемперт Д. Б., Манелис Г. Б. Извлечение металлов с помощью процесса фильтрационного горения // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 1. С. 14–19.
3. Розенберг А. С., Лемперт Д. Б., Медведев А. С. и др. Исследование условий возгонки молибденсодержащих продуктов из молибденитового концентрата при фильтрационном горении в режимах со сверхadiaбатическим разогревом // Химическая физика. 2006. Т. 25. № 2. С. 50–58.
4. Розенберг А. С., Григорян Л. А., Гудкова И. Ю. и др. Исследование массопереноса цинксодержащих соединений при фильтрационном горении в режиме противотока. Сообщение 2. Массоперенос при высоком содержании оксида цинка в исходной шихте // Химическая физика. 2009. Т. 28, № 9. С. 62–69.
5. Гудкова И. Ю., Лемперт Д. Б., Розенберг А. С. Сжигание хромсодержащих составов в режиме фильтрационного горения // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. Вып. 11. С. 1769–1773.

6. Трусов Б. Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Наука и инновации. 2012. № 1. С. 21.

7. Салганский Е. А., Цветков М. В., Кадиев Х. М. и др. Редкие и ценные металлы в нефтях и углях РФ: содержание и методы извлечения // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, № 12. С. 1514–1533.

УДК 669.054.83+669.2. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.21.90.045

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ПУТЕМ ИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ

А. М. Амдур¹, С. А. Федоров^{1,2}, П. Ф. Каримова¹

(1 – ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия, engineer-ektb@rambler.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, saf13d@mail.ru)

Значительная доля мировых запасов золота сосредоточена в техногенных отходах добычи и производства цветных и благородных металлов, в частности в хвостах обогащения. Содержание золота в таких отходах находится в пределах 0,1–2 г/т. Эта величина ниже в сравнении с рудами, однако запасы таких золотосодержащих отходов весьма значительны. Основная проблема – значительная доля Au находится в микродисперсном состоянии. Современные методы обогащения не позволяют извлекать частицы золота таких размеров, а для некоторых материалов показатель извлечения ценного компонента очень низкий [1]. Это ставит вопрос о разработке принципиально новых подходов к обогащению полезных ископаемых. Чтобы извлечь микродисперсные частицы золота существующими методами обогащения, их необходимо укрупнить. Это возможно в процессе нагрева и плавления материала, содержащего благородный металл.

При температурах, превышающих температуру плавления золота и вмещающего минерального материала, на поверхностях образующегося оксидного расплава (при его продувке) наблюдаются шарообразные выделения Au размером до 50 мкм и более. Поскольку золото практически не вступает в химические реакции, взаимодействие его атомов с ионами оксидного расплава будет небольшим, адгезия мала и угол смачивания θ значительно больше 90 градусов. Поэтому с точки зрения уменьшения свободной энергии капельке золота выгодно меньше контактировать с оксидным расплавом и больше с газом, что и реализуется при выделении капелек золота на поверхности расплава. Механизм этого процесса – флотация капелек золота пузырьками газов. Согласно нашему патенту [2], флотация осуществляется в устройстве для обогащения золотосодержащего минерального материала пузырьками воздуха при продувке расплава. Расчет показал, что условие флотации выполняется для капелек золота радиусом до 1700 мкм [3]. В процессе флотации идет коагуляция капелек золота. Укрупненные капельки извлекаются распространенными методами обогащения.

В настоящей работе рассматривается возможность применения метода высокотемпературной обработки золотосодержащих техногенных отходов с последующей их гравитационной сепарацией и цианированием.

Исследования проводились на золотосодержащих хвостах гравитационного обогащения после переработки руды. Минеральный состав материала следующий (масс. %): 48,2 кварц, 22,1 плагиоклаз, 10,4 доломит, 7,5 оксиды и гидроксиды железа, 5,2 калиевый полевой шпат, 5,2 серицит, 3,7 гиббсит, менее 0,2 пирита. Содержание золота в хвостах 1,00 г/т, серебра 0,95 г/т, меди 0,021 масс. %. Извлечение золота из хвостов обогащения производилось широко применяемой гравитационной сепарацией и цианированием.

Гравитационное обогащение осуществлялось на центробежном сепараторе К-200ВЛ. Проба хвостов обогащения массой 1,3 кг была предварительно измельчена до фракции менее 0,1 мм, подвергнута обесшламливанию, после чего была загружена в сепаратор. Параметры, при которых производилось извлечение золота: обороты подвижного конуса сепаратора 1100 мин⁻¹, давление турбулизационного агента 5,5 атмосфер, содержание твердого в питании 25%, скорость подачи пульпы 32 л/мин. В итоге получали концентрат, промежуточный продукт и шлам.

Цианирование проводилось при комнатной температуре при соотношении жидкого к твердому Ж:Т = 2:1, время – 24 часа, начальная концентрация цианида натрия составляла 2,0 г/л. В раствор цианида натрия добавляли NaOH для обеспечения начального значения pH = 11,7–11,9. В процессе проведения выщелачивания каждые два часа контролировалось pH раствора. После окончания процесса выщелачивания кек отфильтровывался, промывался водой и определялось остаточное содержание золота в кекке выщелачивания.

Плавление осуществлялось в графитовых тиглях в печи сопротивления с графитовым нагревателем при температурах 1350–1400 °С. Время выдержки расплава – 30 мин, после чего происходило охлаждение (в течение 2 часов). Расход воздуха при продувке составлял 0,5 л/мин, время продувки – 5 мин. Конечный продукт дробили и измельчали до крупности 0,1 мм. Продукты плавления также подвергались гравитационной сепарации и цианированию.

Извлечение золота, серебра и меди ϵ в продукт обогащения рассчитывали по формуле:

$$\epsilon = \frac{\gamma \cdot \beta}{\alpha} \quad (1)$$

где γ – выход продукта; β – содержание металла в продукте; α – содержание металла в исходном материале.

Значения выходов продуктов гравитационной сепарации приведены в таблице, извлечение металлов – на рисунке. Установлено, что до высокотемпературной обработки хвостов обогащения извлечение золота в концентрат методом гравитационной сепарации достаточно низкое – 4,7% (содержание Au 2,77 г/т). Плавление хвостов и последующая его продувка увеличивает извлечение золота до 33,3% (содержание Au 4,58 г/т). Медь, содержащаяся в исходном материале, при плавлении в графитовых тиглях восстанавливается до металлической формы. Извлечение меди в концентрат после плавления увеличилось до 34,2% в отличие от 1,8% в концентрате до плавления материала. Извлечение третьего ценного компонента – серебра повысилось до 25,4% после плавления хвостов обогащения (по сравнению с 2,3% до плавления). Также при плавлении произошло частичное восстановление железа.

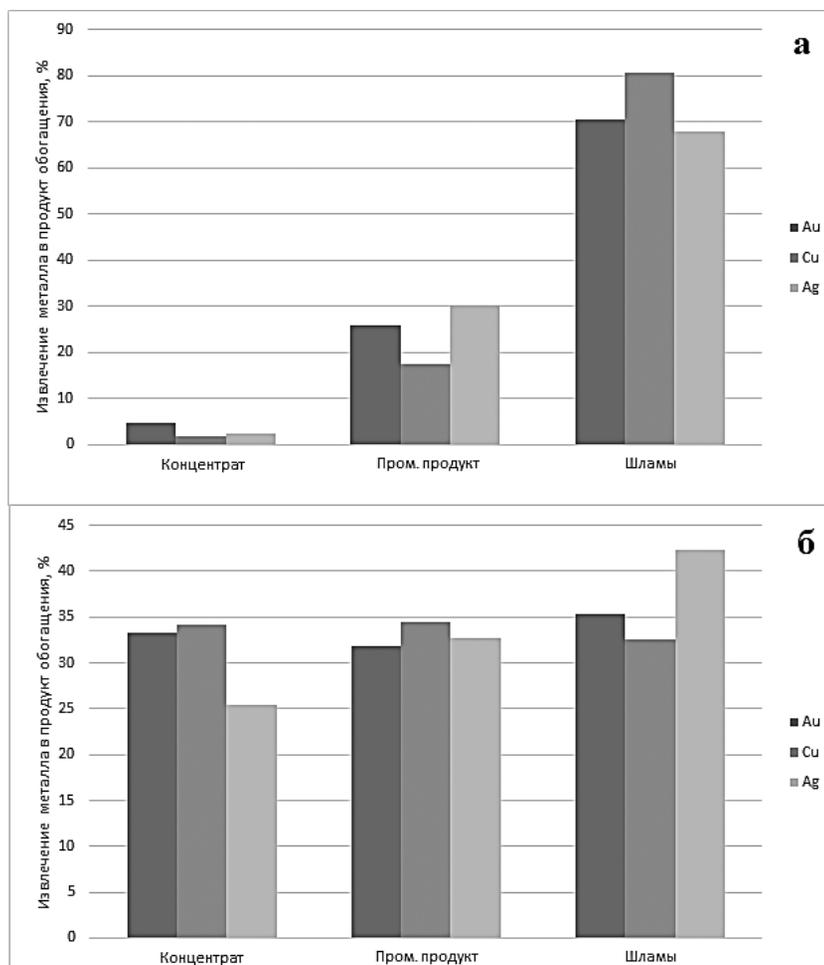


Рис. Гистограммы извлечения золота, меди и серебра по продуктам гравитационной сепарации до (а) и после (б) плавления хвостов обогащения

Выход продуктов гравитационной сепарации, масс. %

Исходный материал	Концентрат	Хвосты обогащения	
		Промежуточный продукт	Шламы
До плавления	1,7	29,8	68,5
После плавления	8,0	47,3	44,7

Примечание: концентрат – продукт обогащения, в котором сосредоточено основное количество ценного компонента; промежуточный продукт – это продукт, по плотности, минеральному и химическому составу занимающий среднее положение между концентратом и хвостами, не является конечным продуктом обогащения; шламы – тонкие классы крупности (минус 3–40 мкм) полезного ископаемого.

При цианировании хвостов обогащения до их плавления извлечение золота в раствор составило 65%, серебра 61%. После плавления материала и продувки расплава извлечение золота в раствор повысилось до 77%, а серебра до 65%. В отличие от гравитационной сепарации извлечение золота методом цианирования повысилось только на 11%. Возможно, это связано с образованием капелек металлического железа (за счет восстановительной атмосферы), которые способны образовывать сплавы с золотом. Металлическое железо, в отличие от Au, не поддается выщелачиванию цианидами. Вторая возможная причина – часть золота осталась в микродисперсном состоянии.

Таким образом, предварительная высокотемпературная обработка золотосодержащих хвостов обогащения с последующей продувкой полученного расплава позволяет повысить извлечение золота в концентрат гравитационной сепарации более чем на 25%, цианированием – на 11%. Данный способ извлечения золота является экономически целесообразным для небольших объемов перерабатываемого труднообогатимого материала.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24081\20.

Список литературы

1. Байбатина А. Б., Дюсембаева К. Ш., Сажин Ю. Г., Абдыкирова Г. Ж. Микро- и нанозолото и технология его извлечения. Алматы: Асыл китап, 2009. 160 с.
2. Патент на полезную модель Российской Федерации; МПК С22В 11/02, С22В 9/05. Устройство для обогащения золото-содержащего минерального материала / Амдур А. М., Апакашев Р. А., Давыдов С. Я., Матушкина А. Н.; заявитель и патенто-обладатель ФГБОУ ВО УГГУ. № 161572; заявл. 28.07.2015; опубл. 27.04.2016. Бюл. № 12.
3. Амдур А. М., Павлов В. В., Федоров С. А. Флотация дисперсных капель золота и штейна в расплавах // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2020. № 3–1. С. 399–409.

УДК 543.97. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.65.71.046

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ КАДМИЯ НА НЕКОТОРЫЕ МОРФОФИЗИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗЛИЧНЫХ РАСТЕНИЙ

И. В. Овсянникова, Н. А. Быковский, Н. С. Шулаев, В. В. Пряничникова, Р. Р. Кадыров
(Филиал ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия,
inna.ovsyannikova.80@mail.ru)

В результате антропогенной деятельности в окружающую среду попадает большое количество отходов, содержащих различные тяжелые металлы, которые оказывают токсичное действие на растения, животных и человека. Такие металлы, как кадмий, ртуть и свинец, входят в общий перечень наиболее важных загрязняющих веществ окружающей среды, согласованный странами, входящими в ООН [1, 2].

В работе представлены результаты исследований влияния ионов кадмия на различные виды растений. Оценку влияния ионов кадмия на растения проводили по таким параметрам, как всхожесть семян и средняя длина проростка.

Объектом исследования служили семена клевера (*Trifolium*), гречихи (*Fagopyrum*), редиса (*Raphanus sativus var. radicola*), овса посевного (*Avena L.*), гороха (*Pisum L.*) и кресс-салата сорта «Забавка» (*Lepidium sativum*). Эксперимент проводили в лабораторных условиях, согласно методике ПНД Ф Т 14.1:2:4.19-2013 [3].

В чашки Петри на фильтровальную бумагу раскладывали по 30 семян испытуемых растений. После этого фильтровальную бумагу смачивали 5 мл исследуемого раствора. В качестве исследуемого раствора использовали водный раствор уксуснокислого кадмия с концентрацией 4,8 мг/см³ в пересчете на металл и растворы с кратностью разбавления 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256. В качестве контрольной пробы и для разбавления использовали дистиллированную воду. Каждый опыт повторяли по 3 раза. На седьмые сутки после начала эксперимента определяли всхожесть семян и среднюю длину проростков. При этом рассчитывали относительную погрешность измерений с использованием распределения Стьюдента для доверительной вероятности, равной 95%. В соответствии с работами [3–5] зависимость анализируемых параметров от кратности разбавления обрабатывали уравнениями прямой линии.

Результаты эксперимента представлены в таблицах 1 и 2.

Семена растений редиса, гороха и кресс-салата начали всходить с 4-кратного разбавления, гречихи с 2-кратного разбавления, клевера с 16-кратного разбавления, семена овса вошли в неразбавленной пробе (23%). Данная зависимость говорит об острой токсичности ионов кадмия на все испытуемые растения. Однако низкие концентрации кадмия не оказывают негативного влияния на растения клевера и редиса. Следует отметить, что при степени разбавления более 32 наблюдается стимулирующий эффект для редиса, а при степени разбавления более 128 – для клевера.

Таблица 1

Всхожесть семян, %

Кратность разбавления	Концентрация иона кадмия Cd ⁺ в растворе, мг/см ³	Анализируемые растения					
		Клевер	Редис	Горох	Кресс-салат «Забавка»	Гречиха	Овес посевной
неразбавленная проба	4,8	0	0	0	0	0	23,33
1:2	2,4	0	0	0	0	45,55	28,89
1:4	1,2	0	53,33	37,78	62,20	69,99	30,00
1:8	0,6	0	66,67	82,22	78,89	83,33	37,78
1:16	0,3	43,33	86,66	83,33	98,89	95,56	61,11
1:32	0,15	46,67	96,67	78,89	88,89	94,44	55,56
1:64	0,075	52,22					
1:128	0,0375	74,44					
1:256	0,01875	67,78					
Контроль	0	57,78	92,22	84,44	97,78	93,33	71,11

В отличие от всхожести семян средняя длина проростков наиболее чувствительна к кадмию во всех анализируемых пробах (табл. 2). Как показывают исследования, кадмий оказывает угнетающее действие на рост растений, что говорит о его острой токсичности.

Таблица 2

Средняя длина проростков, мм

Кратность разбавления	Концентрация иона кадмия Cd ⁺ в растворе, мг/см ³	Анализируемые растения					
		Клевер	Редис	Горох	Кресс-салат «Забавка»	Гречиха	Овес посевной
неразбавленная проба	4,8	0	0	0	0	0	13,03
1:2	2,4	0	0	0	0	3,45	17,89
1:4	1,2	0	6,04	5,18	10,20	4,84	24,17
1:8	0,6	0	9,76	8,76	11,14	6,33	27,98
1:16	0,3	3,64	14,09	13,65	17,73	7,88	34,13
1:32	0,15	5,91	28,97	16,71	27,85	15,61	54,81
1:64	0,075	13,64					
1:128	0,0375	18,55					
1:256	0,01875	23,81					
Контроль	0	37,29	74,18	27,08	132,5	102,07	130,10

Коэффициенты корреляции и уравнения регрессии для исследуемых параметров от кратности разбавления представлены в таблице 3.

Коэффициенты корреляции и уравнения регрессии

Анализируемые растения	Анализируемые параметры			
	Всхожесть семян, %		Средняя длина проростка, мм	
	Коэффициент корреляции	Уравнения регрессии	Коэффициент корреляции	Уравнения регрессии
Клевер	0,74*	$Y=45,973+0,11 \cdot X$	0,91	$Y=5,068+0,0811 \cdot X$
Редис	0,86	$Y=53,767+1,4710 \cdot X$	0,93	$Y=2,593+0,808 \cdot X$
Горох	0,495	-	0,92	$Y=5,223+0,390 \cdot X$
Кресс-салат	0,56	-	0,84	$Y=6,911+0,655 X$
Гречиха	0,74	$Y=61,804+1,2881 \cdot X$	0,96	$Y=2,835+0,3861 \cdot X$
Овес	0,74	$Y=22,619+1,2849 \cdot X$	0,89	$Y=12,852+1,348 \cdot X$

* достоверный коэффициент корреляции; Y – анализируемый параметр; X – кратность разбавления

Наиболее чувствительным параметром является средняя длина проростка, что подтверждается достоверными положительными коэффициентами корреляции во всех анализируемых пробах.

Полученные уравнения регрессии позволяют рассчитать безопасную кратность разбавления.

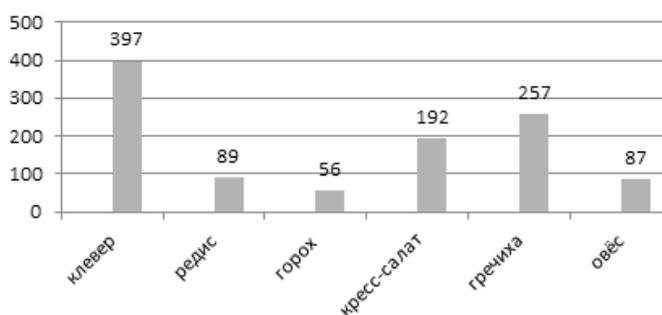


Рис. Безопасная кратность разбавления анализируемой пробы

По чувствительности к кадмию исследуемые растения можно расположить в следующем порядке: клевер → гречиха → кресс-салат → редис → овес → горох.

Проведенные исследования показали, что кадмий оказывает негативное воздействие на все анализируемые параметры растений. При этом всхожесть оказывается менее чувствительной к исследуемому токсиканту. Это объясняется тем, что оболочка семян практически непроницаема для металла, и его проникновение в зародыш возможно только на заключительной стадии набухания семени, когда нарушаются семенные покровы.

Способность семян овса к прорастанию в пробе с концентрацией кадмия $4,8 \text{ мг/см}^3$ является одним из критериев, позволяющих использовать данный вид растений в фитомелиорации загрязненных металлом земель [6–7].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-24041.

Список литературы

1. Габибов М. М., Мусаев Б. С., Мурадова Г. Р. Влияние солей кадмия и свинца на некоторые показатели липидного обмена органов сеголетков карпа (*Cyprinus carpio L.*) // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2007. № 5 (141). С. 45–47.
2. Мугинова С. В., Веселова И. А., Парова Л. М., Шеховцова Т. Н. Ферментативное определение кадмия, цинка и свинца в растительных объектах // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63, № 10. С. 1103–1113.
3. ПНД Ф Т 14.1:2:4.19–2013. Методика определения токсичности питьевых, грунтовых, поверхностных и сточных вод, растворов химических веществ по измерению показателей всхожести, средней длины и среднего сухого веса проростков семян кресс-салата (*Lepidium sativum*). М., 2013.
4. Фанакова Н. Н., Хайруллин Р. М., Пучкова Л. Н., Овсянникова И. В., Быковский Н. А. Использование кресс-салатов и пшеницы в качестве фитоэкоиндикаторов для оценки токсичности дистиллерной жидкости // Современные проблемы науки и образования. 2017. № 2. С. 236.
5. Bykovsky N. A., Ovsyannikova I. V., Puchkova L. N., Fanakova N. N. Toxicity assessment of the main waste of soda production by phytotesting // Key Engineering Materials. 2018. V. 769 KEM. P. 166–171.

6. Шулаев Н. С., Пряничникова В. В., Кадыров Р. Р., Быковский Н. А., Даминева Р. М., Овсянникова И. В. Изучение устойчивости тростника обыкновенного к загрязнению почв попутно добываемыми водами и нефтью // Химия. Экология. Урбанистика. 2020. Т. 2020–1. С. 251–256.

7. Шулаев Н. С., Пряничникова В. В., Кадыров Р. Р., Быковский Н. А., Даминева Р. М. Оценка изменения фитотоксичных свойств нефтезагрязненных почв по показателям всхожести и длины проростков *Lepidium sativum* L. после электрохимической очистки // Самарский научный вестник. 2019. Т. 8, №4 (29). С. 103–107.

УДК 546.77:669.283. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.64.22.047

ОБЖИГ СУЛЬФИДНОГО МОЛИБДЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКОЙ

Д. С. Алешин, А. Г. Крашенинин, И. Н. Тануэров
(ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, dmitriy.aleshin1@yandex.ru)

Российская Федерация располагает внушительными запасами молибдена, на ее территории насчитывается около 34 месторождений с качеством руд, не уступающим зарубежным [1]. Однако производство молибдена в России развито в небольших объемах, основную потребность в этом металле обеспечивают за счет импорта. Единственным предприятием на территории РФ по переработке собственных молибденовых концентратов является ООО «Сорский ферромolibденовый завод», производящий ферромolibден по силикотермической технологии [1–3]. Использование данной технологии имеет ряд недостатков. В первую очередь, в процессе обжига MoS_2 выделяется диоксид серы, который наносит непоправимый ущерб окружающей среде. Во-вторых, при высоких температурах возгоняется MoO_3 , а также с отходящими газами улетучивается сопутствующий металл рений в виде Re_2O_7 . В настоящее время в мире ведутся исследования по разработке альтернативных экономически эффективных технологий производства молибдена [4–9]. В Институте металлургии УрО РАН разрабатывается комплексная, экологически чистая технология производства молибдена и рения [10].

Обжиг молибденового концентрата. Молибденовый концентрат (МК) получен при обогащении флотацией руды опытного карьера Южно-Шамейского месторождения, расположенного на Среднем Урале недалеко от г. Асбеста. Химический анализ элементов в образцах выполняли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Анализ показал, что основными ценными компонентами концентрата, помимо молибдена, являются рений и медь в % масс.: Mo – 37%, Re – 0,005%, Cu – 2,03%. Молибден в концентрате присутствует в виде молибденита, медь в виде халькопирита.

Подготовка материала для обжига осуществлялась следующим методом: молибденовый концентрат смешивали с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в соотношении 0,8:1; 1:1; 1:1,2; 1:1,5 (по массе), затем смесь гранулировали в цилиндрические гранулы диаметром 9 мм и весом 3–3,4 г на пресс-машине. Обжиг проводили в трубчатой печи в течение 180 мин при температурах 600, 650, 700, 750, 800 °С при непрерывной подаче воздуха 10 м³/ч. Для определения содержаний диоксида серы и рения отходящие газы пропускали сначала через газоанализатор МГЛ-19А, затем через щелочной раствор, в котором улавливался рений. Схема аппаратурной установки представлена на рисунке 1.

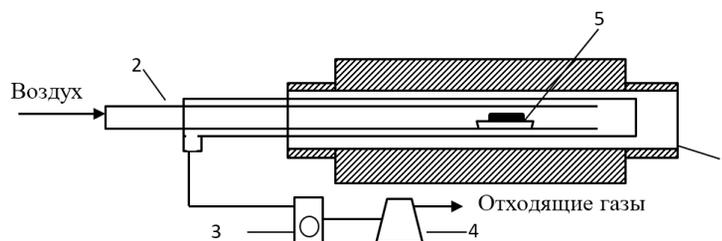


Рис. 1. Аппаратурная установка: 1 – трубчатая печь; 2 – кварцевая трубка; 3 – газоанализатор МГЛ-19А; 4 – колба с щелочным раствором; 5 – керамическая лодочка с гранулами

После обжига огарки охлаждали при комнатной температуре, измельчали и подвергали фазовому и химическому анализу. Отсутствие сульфида молибдена в огарке указывало на завершение процесса.

Результаты и обсуждения. В процессе обжига за счет гранулирования смеси МК и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекает более интенсивное взаимодействие гидроксида кальция с сульфидами в концентрате, в результате диоксид серы SO_2 практически полностью связывается в CaSO_4 . Окисление компонентов огарка интенсивно проходит за счет непрерывной подачи воздуха в печь. Воздух легко проникает внутрь гранул, так как имеющаяся внутренняя влага, испаряясь, оставляет каналы для доступа. После охлаждения обожженные гранулы измельчали и подвергали химическому анализу. Положительным моментом также является то, что за счет гранулирования отсутствует пылеунос при обжиге.

На рисунке 2 представлена зависимость степени связывания рения и серы от температуры при продолжительности обжига 180 мин. С увеличением температуры обжига степень связывания серы и рения снижается. Причиной этого является увеличение скорости окисления MoS_2 до SO_2 и MoO_3 , ReS_2 до Re_2O_7 и части оксидов серы до летучей фазы, которая не успевает вступать в реакцию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и теряется с отходящими газами. Снизить потери элементов в отходящих газах можно за счет увеличения соотношения оксида кальция к молибденовому концентрату. Также из результатов проведенных экспериментов следует, что отношение МК к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, равное 1:0,8 по массе, недостаточно для связывания серы и рения, что подтверждается химическим анализом. Также при данном соотношении МК к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ наблюдалось высокое содержание SO_2 в отходящих газах, которое значительно превышало ПДК (10 мг/м^3). При соотношениях МК: $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 1:1$; $1:1,2$ концентрация SO_2 находилась в пределах ПДК, а при МК: $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 1:1,5$ не превышала 2 мг/м^3 .

Рений в растворе определяли качественно калориметрическим способом, основанным на образовании коричнево-желтого соединения рения с роданидом – $\text{ReO}(\text{CNS})$. Это соединение образуется за счет обработки раствора смесью ScCl_2 и KCNS .

В ходе эксперимента рений присутствовал в растворе при обжиге гранул с соотношением МК: $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 1:0,8$ и при температурах обжига выше $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

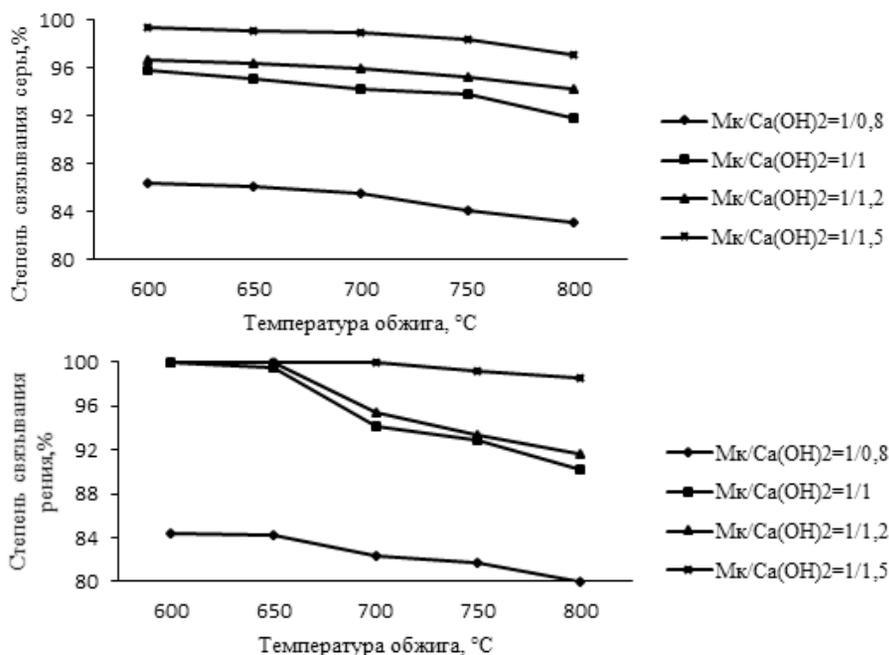


Рис. 2. Зависимость степени связывания серы, молибдена и рения с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от температуры

Заключение. В работе рассмотрен перспективный способ обжига молибденового концентрата, полученного из опытно-промышленной партии руды Южно-Шамейского молибденового месторождения, с добавкой гидроксида кальция. За счет гранулирования смеси молибденового концентрата с гидроксидом кальция отсутствует пылеунос, и весь молибден остается в огарке; такой ценный металл, как рений, взаимодействуя с гидроксидом кальция, создает нелетучее соединение перрената кальция; оксид серы, который негативно воздействует на окружающую среду, также связывается в нелетучее соединение. Таким образом, отсутствует необходимость в сложной системе пылегазоочистки. В результате исследования процесса окислительного обжига молибденового концентрата с добавкой оксида кальция

установлено, что оптимальными условиями, обеспечивающими полноту протекания реакций в огарке с получением в его составе CaMoO_4 , CaSO_4 и $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ без выделения летучих соединений серы, рения и молибдена, являются:

- весовое соотношение МК: $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 1:1$ с тщательным перемешиванием и компактированием (гранулированием) смеси;
- температура обжига гранул $600\text{ }^\circ\text{C}$ при продолжительности не менее 120 мин.

Список литературы

1. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах. М.: Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, 2018.
2. Алешин Д. С., Халезов Б. Д., Крашенинин А. Г. Сырьевая база молибдена // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. 2019. № 7. С. 113–22.
3. Зеликман А. Н. Молибден. М.: Металлургия, 1970.
4. Lihua Shi, Xue-Wen Wang, Ming-Yu. Extraction of molybdenum from high-impurity ferromolybdenum by roasting with Na_2CO_3 and CaO and leaching with water // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 108. P. 214–219.
5. Wang Lianyong, Sun Wenqiang, Zhang Jingfan. A Novel Self-Heated Roasting Technology for Molybdenum Concentrate // Rare Metal Materials and Engineering. 2015. Vol. 44. P. 2618–2622.
6. Xiao-hui FAN, Qiong DENG, Min GAN. Roasting oxidation behaviors of ReS_2 and MoS_2 in powdery rhenium-bearing, low-grade molybdenum concentrate // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2019. Vol. 29. P. 840–848.
7. Xue-Wen Wang et al. The role of CaO in the extraction of Ni and Mo from carbonaceous shale by calcification roasting, sulphation roasting and water leaching // International Journal of Mineral Processing. 2011. Vol. 100 (3). P. 130–135. DOI:10.1016/j.minpro.2011.05.012.
8. Lu Wang, Guo-Hua Zhang, Jie Dang. Oxidation roasting of molybdenite concentrate // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2015. № 25. P. 4167–4174.
9. Qiu-sheng Zhou, Wei-Tao Yun, Jun-Tao Xi. Molybdenite-limestone oxidizing roasting followed by calcine leaching with ammonium carbonate solution // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2017. № 27. P. 1618–1626.
10. Харин Е. И., Халезов Б. Д., Зеленин Е. А. Разработка экологически чистой комплексной технологии переработки молибденового концентрата Южно-Шамейского месторождения // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. 2015. № 5. С. 129–134.

УДК 669.243.37. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.36.51.048

ОСАЖДЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ ПРОДУКЦИОННЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ 2-НАФТОЛА

А. С. Гаврилов, Д. П. Ординарцев, А. Г. Крашенинин, С. А. Петрова
(ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»,
г. Екатеринбург, Россия, gavrilov_208.90@mail.ru)

В качестве способа селективного извлечения кобальта применено осаждение из продукционного раствора выщелачивания окисленных никелевых руд (ОНР) 2-нафтолом. Для образования прочных комплексных соединений 2-нафтол переводили в нитрозонафтолат натрия. Достигнуто 99%-е извлечение кобальта в осадок. Изучено влияние температуры, концентрации 2-нафтола и продолжительности на извлечение металлов при осаждении. Получен кобальтсодержащий осадок, масс. %: 0,27 Ni; 7,18 Co; 0,1 Mg; 0,054 Fe; 0,053 Al; 0,01 Mn. После обжига при $750\text{ }^\circ\text{C}$ получен огарок, содержащий 90% Co_3O_4 .

На сегодняшний день в мире по пирометаллургическим и гидрометаллургическим технологиям из богатых ОНР с содержанием 1–3% никеля получают около 35% никеля [1–3]. Бедные высокомагнетитовые ОНР с содержанием никеля менее 1 масс. % не перерабатывают, что значительно снижает сырьевую базу никеля.

Для решения указанной выше проблемы научными коллективами проводятся исследования по переработке ОНР агитационным и подземным выщелачиванием соляной, азотной и серной кислотой [3–5]. Исследованы способы извлечения никеля из ОНР с применением культуральных сред *Aspergillus niger* и *Penicillium* и смеси хемолитотрофных бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus caldus*

и *Leptospirillum ferrooxidans*, *Bacillus muciloginosus* [6–7]. Известны исследования по получению никеля с помощью специальных растений *Alyssum murale*, способных селективно накапливать никель [8].

В процессе переработки ОНР одной из важных проблем, оказывающих влияние на рентабельность процесса, является разделение никеля и кобальта. С ростом потребления кобальта в последнее десятилетие, связанным с производством элементов питания, данная проблема стала более актуальной. Для извлечения из растворов и разделения никеля и кобальта применяют экстракционные, сорбционные и гидротитические способы [2].

Возможным способом разделения никеля и кобальта может выступить селективное осаждение кобальта из продукционных растворов выщелачивания в виде нерастворимых нитрозосоединений с последующим получением кобальтового концентрата.

В лабораторных условиях методом перколяционного выщелачивания ОНР Серовского месторождения был получен продукционный раствор (табл. 1). В составе раствора кобальт по сравнению с другими элементами присутствует в качестве микрокомпонента, и в процессе его извлечения из раствора совместно будут извлекаться другие элементы, прежде всего никель.

Таблица 1

Продукционный раствор перколяционного выщелачивания

Концентрация, г/дм ³	Ni	Co	Mn	Mg	Al	Fe	pH
Исходный раствор	0,59	0,05	0,3	5,02	1,02	0,001	2,15

Согласно литературным источникам [9–10], в качестве способа извлечения кобальта из продукционных растворов может выступить осаждение в виде нитрозосоединений. Образующиеся при осаждении комплексные соединения кобальта более устойчивы по сравнению с комплексами других металлов, что позволяет селективно извлечь кобальт из раствора [9–10].

В качестве реагента для извлечения кобальта из растворов на осаждение подавали 2-нафтол в количестве 10:1 по отношению к кобальту. Перед осаждением 2-нафтол получали в натриевой форме, смешивая с раствором едкого натра, который добавляли в количестве 35% от массы 2-нафтола. Нитрозосоединения кобальта в процессе осаждения получали, добавляя в реактор нитрит натрия в соотношении 6:1 по отношению к кобальту. В целях получения наиболее полного извлечения кобальта из растворов параметры осаждения варьировали в следующих пределах: $T = 20–60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60–180\text{ мин}$, количество реагента по отношению к кобальту 3:1–12:1.

Первоначально в поисковом режиме был проведен эксперимент по осаждению кобальта 2-нафтолом, и изучено влияние температуры на извлечение кобальта из раствора. Осаждение проводили в течение 180 минут при температуре 20, 50 и 60 °C и постоянном перемешивании (рис. 1, а, табл. 2). Извлечение кобальта выше при температуре 20 °C, однако вместе с кобальтом в осадок переходит значительная часть никеля. Снижение примесей никеля, магния, марганца и алюминия в осадке достигается за счет повышения температуры процесса до 50–60 °C и, вероятно, связано с неустойчивостью их комплексных соединений при высоких температурах.

Изучено влияние продолжительности процесса осаждения на извлечение кобальта из раствора. Извлечение кобальта проводили при постоянном перемешивании в течение 60 и 120 минут при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, б). Для сравнения на рисунке 1, б показаны результаты осаждения в течение 180 минут.

Таблица 2

Результаты химического анализа маточного раствора

№ опыта	T, °C	Содержание элементов, г/дм ³						
		Ni	Co	Mn	Mg	Al	Fe	pH
Исходный раствор		0,59	0,05	0,3	5,02	1,02	0,001	2,15
1	20	0,506	0,00017	0,236	4,74	0,8	0,004	2,80
2	50	0,585	0,0003	0,275	5,42	0,91	0,006	2,45
3	60	0,58	0,00017	0,26	4,93	0,91	0,0002	2,3

Снижение продолжительности осаждения до 60 минут приводит к совместному с кобальтом осаждению примесей: никеля, марганца, магния и алюминия, образующихся в процессе осаждения. С увеличением продолжительности процесса до 120–180 минут наблюдается снижение количества приме-

сей никеля, марганца и магния в осадке, что, вероятно, связано с меньшей устойчивостью их нитрозо-соединений.

Влияние расхода реагента на полноту извлечения кобальта показано на рисунке 1, в. Осаждение проводили в течение 180 минут, подавая на осаждение реагент в соотношении 3:1 ($C = 0,15 \text{ г/дм}^3$), 8:1 ($C = 0,4 \text{ г/дм}^3$), 10:1 и 12:1 ($C = 0,6 \text{ г/дм}^3$) по отношению к кобальту. Наилучшие показатели по извлечению кобальта 99,7%, достигнуты при соотношении реагента и кобальта 10:1.

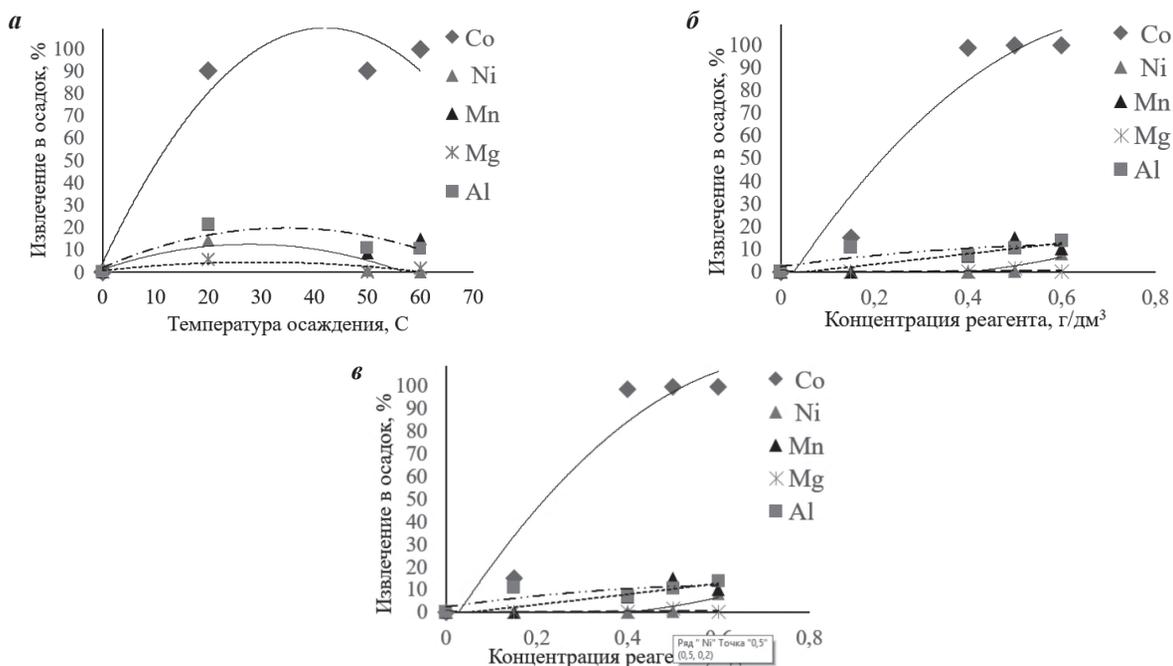


Рис. 1. Зависимость осаждения кобальта: *а* – от продолжительности; *б* – от температуры; *в* – от концентрации реагента

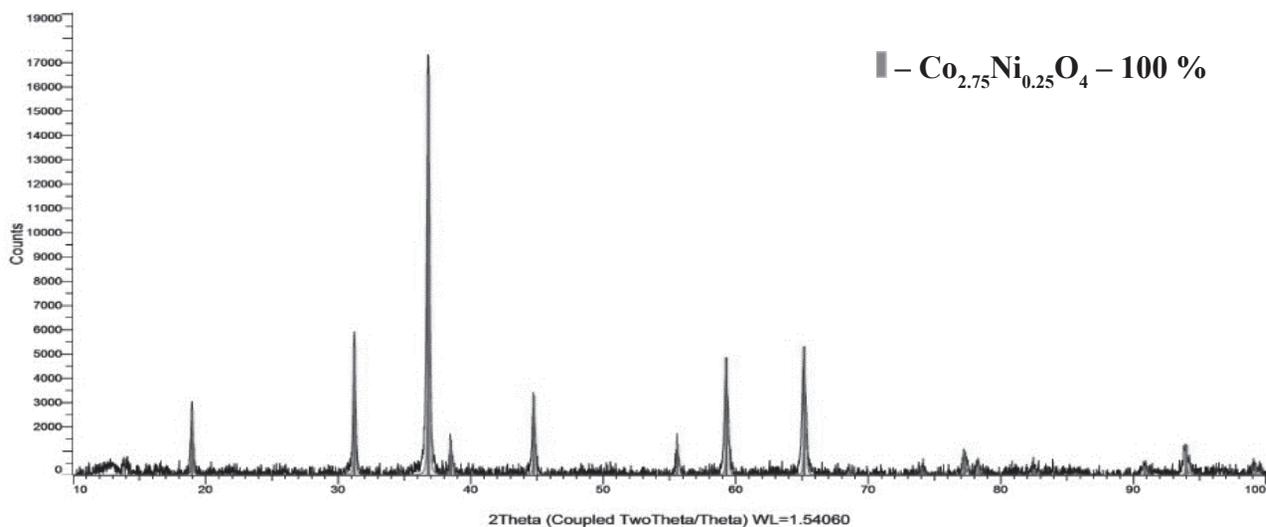


Рис. 2. Кобальтовый огарок

На основании результатов осаждения установлены параметры, обеспечивающие максимальное извлечение кобальта при минимальном содержании примесей металлов в осадке: $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 180 \text{ минут}$, расход реагента 10:1 по отношению к кобальту. В данных условиях был получен кобальтовый осадок (табл. 3).

Результаты химического анализа осадка кобальта до и после промывки

	Содержание элементов, масс. %						
	Ni	Co	Mn	Mg	Al	Fe	м, г
Исходный осадок	2,6	6,47	0,044	0,68	0,48	1,28	4,8
Остаток	0,27	7,18	0,01	0,1	0,053	0,054	3,22

Удаление примесей из кобальтового остатка проводили 15%-м раствором соляной кислоты при соотношении Т:Ж = 1:10 в течение 180 минут и постоянном перемешивании. По результатам промывки из осадка в раствор переходит, масс. %: 72 Fe, 85 Al, 90 Mg, 85 Mn и 93 Ni. Отмытый кобальтовый осадок был обожжен при температуре 700 °С в течение 180 минут. Полученный огарок содержал, масс. %: 67,3 Co и 6,1 Ni (рис. 2). Данный огарок может быть применен в качестве сырья для пирометаллургического рафинирования кобальта.

Список литературы

1. Минеральное сырье от недр до рынка: в 3 т. Т. 2. Цветные металлы. Алюминий, медь, никель олово, свинец, цинк / под ред. А. П. Ставского. М.: Научный мир, 2011. 496 с.
2. Информационно-технический справочник. Производство никеля и кобальта. М.: Бюро НДТ, 2019. 195 с.
3. Калашникова М. И., Цымбулов Л. Б., Набойченко С. С., Колмачихина О. Б. Перспективные направления переработки окисленных никелевых руд применительно к рудам уральских месторождений // Цветные металлы. 2019. № 8. С. 4–11.
4. Ma B. Pilot-scale plant study on the innovative nitric acid pressure leaching technology for laterite ores / B. Ma, W. Yang, V. Yang, C. Wang, Y. Chen, Y. Zhang // Hydrometallurgy. 2015. № 155. P. 88–94.
5. Kursunoglu S., Kaya M. Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore // International Journal of Mineral Processing. 2016. Vol. 150. P. 1–8.
6. Simate G. S., Ndlovu Sehliselo, Walubita Lubinda F. Fungal and chemolithotrophic leaching of nickel laterites – Challenges and opportunities // Hydrometallurgy. 2010. Vol. 103. P. 150–157.
7. Ким. Е. А. Разработка процесса биовыщелачивания силикатных никелевых руд железисто-магнезиального типа: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2010. 26 с.
8. Barbaroux R., Mercier G., Blais J. F., Morel J. L., Simonnot M. O. A new method for obtaining nickel from the hyperaccumulator plant *Alyssum murale* // Separation and Purification Technology. 2011. Vol. 83. P. 57–65.
9. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965. 260 с.
10. Козлов П. А. Исследование процессов извлечения кобальта из промышленных продуктов цинкового производства / П. А. Козлов, В. Ю. Несмелов, Д. П. Ординарцев // Цветные металлы. 2020. № 5. С. 11–16.

УДК 6.67.67.08. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.44.17.049

ПРОИЗВОДСТВО МОДИФИЦИРОВАННОГО ДОРОЖНОГО БИТУМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН, УГЛЕВОДОРОДОВ И МИКРОДИСПЕРСНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Ю. С. Беляков, А. В. Таскин, Д. Р. Федотов, А. С. Хван

(Политехнический институт, Дальневосточный федеральный университет, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, Россия, taskin@yandex.ru)

Аннотация. Представлены результаты по разработке технологии получения резинобитумного вяжущего для асфальтобетона на основе резиновой крошки, отработанного автомобильного масла и микродисперсных алюмосиликатных сфер. Технологическое решение позволяет эффективно решить задачу улучшения физико-механических характеристик дорожных битумов без увеличения их стоимости. Модификатор может быть получен как в жидком, так и в гранулированном виде. В работе рассмотрены технологические, экономические и экологические аспекты, обеспечивающие конкурентоспособность разработки по сравнению с используемыми на рынке технологиями.

Введение. Битум является важной органической составляющей асфальтобетонных смесей, применяемых для покрытий автомобильных дорог. Его использование обусловлено способностью связывать минеральные компоненты дорожной смеси. Основным минусом нефтяных битумов являются их относительно низкие адгезионные свойства и эластичность, что негативно отражается на качестве и долговечности дорожных покрытий [1].

Анализ существующих работ российских и зарубежных исследователей [2, 3] показывает, что повышение качества и долговечности асфальтобетонных покрытий возможно при использовании модифицированных нефтяных битумов, имеющих высокие адгезионные, прочностные и деформационные характеристики. Наиболее распространенными разновидностями добавок, применяемых для улучшения свойств битумов, являются эластомеры, термопласты, термоэластопласты. Так, в Германии и Франции используются полимербитумные вяжущие с термоэластопластами типа СБС. В Чехии и Словакии успешно применяются термоэластопласты марки Carifex, этиленвинилацетатные сополимеры Motoplast-65, полиэтилен и пропилен. В Италии используются эластомеры (PR-PLAST) и атактический полипропилен. Компания Shell производит модификатор Kraton D, который также используется в Российской Федерации.

В целом опыт использования высокомолекулярных соединений в дорожной отрасли положителен, однако применение модифицирующих добавок сдерживается [4] сложностью технологического процесса, высокой стоимостью, нестабильностью качества ингредиентов. Альтернативным техническим решением по отношению к полимербитумам является применение резиновой крошки из отработанных шин в качестве добавки в дорожные смеси. Приоритет ее использования в составе асфальтобетонов [5] обеспечивается практически неограниченным запасом сырья, эффективным решением задач ресурсосбережения и улучшения экологической ситуации в связи с многотоннажной переработкой полимерных отходов, сравнительно невысокой стоимостью.

В зарубежных странах вопросам повышения качества дорожного полотна на основе модифицированных резиновой крошкой нефтяных битумов посвящено множество исследований [6]. Успешный практический опыт применения резиновой крошки при строительстве автомобильных дорог демонстрируют компании Viafrance (Франция), Massenza (Италия), Crafrko (США).

Целью данной работы является разработка технологии производства модификатора дорожных битумов на основе использованных автомобильных покрышек, экономически рентабельной в условиях РФ.

Результаты. Технологическая схема получения модификатора представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Технологическая схема получения модификатора

Использование микродисперсных алумосиликатных сфер (АМС) было введено в процесс при разработке гранулированного модификатора длительного хранения. АМС получены при разработке технологии комплексной переработки золошлаковых отходов, образующихся при сжигании угля на тепловых электрических станциях [7]. Были опробованы два вида микросфер – сухие и гидрофобизированные. Гидрофобизированные микросферы перемешивались с жидким модификатором равномерно по всему объему, за более короткое время и без образования непропитанных гранул. Дополнительно было опробовано использование гидрофобизированных АМС в качестве микродисперсного наполни-

теля в асфальте. Получены предварительные положительные результаты по снижению расхода битума и улучшению характеристик асфальта в сравнении с применением при производстве асфальта известковой мучки, активированного минерального порошка и цемента.

Конечными продуктами предложенной технологии являются жидкий модифицированный битум и гранулированный модификатор, фотография которого представлена на рисунке 2.



Рис. 2. Гранулированный модификатор битума МД01

Такой модификатор можно хранить до полугода (проверенный в лаборатории срок) без потери потребительских свойств.

Для проверки свойств модификатор вносился в состав нефтяного битума БНД 90/130 (применяется для регионов с холодным климатом) в объеме до 30% взамен равной части битума. Результаты испытаний представлены в таблице.

Таблица

Стоимостные и физико-механические показатели дорожного нефтяного битума БНД 90/130 и модифицированного битума

Показатели	БНД 90/130	0,7 БНД 90/130 + 0,3МД
Стоимость вяжущего, руб./кг	25	17,5
Температура размягчения, °С	45	55
Температура хрупкости, °С	-18	-30
Эластичность, %	0,5	50
Шумность, дБ	40	20
Колееобразование, мм	30	5
Прочность асфальта при 20°С, МПа	25	30

Выводы:

1. Предполагается, что применение модификатора позволит увеличить межремонтный интервал дорожного покрытия ориентировочно в 2 раза.
2. Использование вторичного сырья при производстве модифицированного вяжущего снижает его стоимость по сравнению с исходным битумом.
3. Использование АМС позволяет создавать гранулированный модификатор длительного срока хранения.
4. Для изготовления и проверки свойств модифицированного вяжущего в реальных условиях была изготовлена опытная установка производительностью 40 кг в сутки.

Список литературы

1. Belyaev P. S., Malikov O. G., Merkulov S. A., Polushin D. L., Belyaev V. P. On the issue of integrated solutions to environmental problems and the quality of pavements // Questions of modern science and practice. University V. I. Vernadsky, 2012. V. 39. P. 184–189.
2. Airey G. Fundamental binder and practical mixture evaluation of polymer modified bituminous materials // International Journal of Pavement Engineering. 2004. V. 53. P. 137–151. <https://doi.org/10.1080/10298430412331314146>.
3. Belyaev V. P., Malikov O. G., Belyaev V. P., Merkulov S. A., Belyaev P. S., Polushkin D. L., Frolov V. A. Improving Energy Efficiency of Bitumen Modification with Reclaimed Crumb Rubber // Components of Scientific and Technological Progress. 2013. V. 1 (16). P. 75–77. <https://doi.org/10.1063/1.4998916>.

4. Kotlyarevsky A. A., Nezamaeva I. V. Asphalt mixes based on modified bituminous binder // Engineering Bulletin of the Don. 2017. V. 2 (45). P. 144–150.
5. Khristoforova A. A., Filippov S. E., Sokolova M. D. Mechanical activation of crumb rubber as a method of obtaining rubber-bitumen materials with improved performance properties // Vestnik VSGUT. 2014. V. 6 (51). P. 61–66.
6. Abayomi M. E., Olumoyewa A. D., Adebayo B. O., John R. A. L., Raphael O. D. Development and performance evaluation of crumb rubber – Bio-oil modified hot mix asphalt for sustainable highway pavements // International Journal of Mechanical Engineering and Technology. 2019. V. 10 (2). P. 273–287.
7. Taskin A. V., Grebenyuk I. V., Elkin O. I. Composition and Structure of Microspheres in Ash and Slag Wastes on the Far East of the Russian Federation (Case of the CHPP-2 plant, Vladivostok) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. V. 272 (3). P. 032240. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/272/3/032240>.

УДК 622.788. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.55.28.050

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУДОТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАЛКОВОГО БРИКЕТИРОВАНИЯ

Л. И. Полянский¹, Н. А. Бабайлов², Ю. Н. Логинов³

(1 – ООО «Спайдермаш», г. Екатеринбург, Россия, info@spidermash.ru; 2 – ФГБУН «Институт машиноведения УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, n.a.babailov@urfu.ru; 3 – ФГАУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, j.n.loginov@urfu.ru)

В настоящее время в России и за рубежом для окускования мелкодисперсных (сыпучих) материалов в металлургии (для сталеплавильного, доменного и других процессов) применяются различные методы и оборудование для валкового брикетирования. Например, для брикетирования используются штемпельные, валковые (вальцовые), кольцевые и револьверные прессы. По величине удельного давления прессования брикетные прессы разделяются на прессы низкого и среднего (20÷100 МПа), высокого (100÷150 МПа) и сверхвысокого давления (200÷500 МПа). К первой группе относятся вальцовые, столовые и ротационные прессы, ко второй – штемпельные, к третьей – кольцевые [1, 2].

Ранее в работах авторов [2, 4–7] были представлены результаты теоретического исследования и практического брикетирования различных материалов, в том числе рудотопливных брикетов, состоящих из железорудного концентрата и отсева кокса с жидким стеклом (ЖС) в виде связующего. В работах была исследована зависимость коэффициента уплотнения некомпактного материала от различных технологических параметров валкового брикетирования материала, например, диаметра рабочего вала, скорости вращения вала, зазора между валками, содержания связующего в брикетируемой смеси, а также формы, размеров и расположения ячеек, нарезанных на валках брикетировочных прессов.

При определении физико-механических свойств брикетов определяют так называемую компрессионную кривую – зависимость плотности получаемого брикета от давления брикетирования. На представленной в работе компрессионной кривой показано местоположение групп различных методов брикетирования. Например, компрессионная кривая для железорудных брикетов с коксом (до 15%) представлена на рисунке 1, а. В данном случае использовано брикетирование с жидким стеклом (ЖС) в качестве связующего. Сушка полученных брикетов осуществлялась в сушильном шкафу в течение 20 минут при температуре 200 °С.

На рисунке 1, б приведена 3D-модель валкового (вальцового) брикетировочного пресса серии ПБВ производительностью от 5 до 40 т/ч, разработанного компанией ООО «Спайдермаш» по ТУ 3821-001-50316524-2004 [2, 3].

Из практики брикетирования известен факт, что брикеты с большей физической плотностью, как правило, обладают большей механической прочностью (например, прочностью на сбрасывание и раздавливание).

В работе представлены данные измерений механических свойств брикетов, в том числе рудотопливных брикетов из железорудного концентрата с содержанием отсева кокса до 15%. В качестве примеров на рисунке 2, а приведены экспериментальные данные по ударной прочности (прочности на сбрасыва-

ние) рудотопливных брикетов. Зависимость прочности на сжатие (раздавливание) от плотности рудотопливных брикетов приведена на рисунке 2, б.

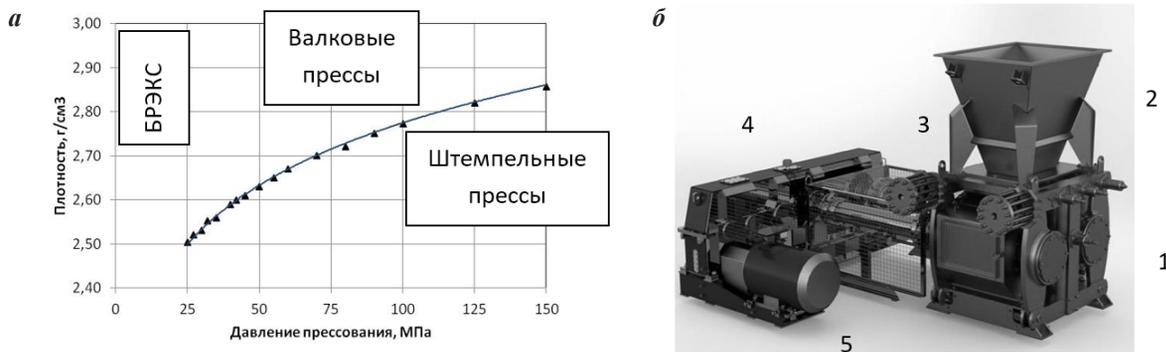


Рис. 1. Зависимость плотности брикета от давления валкового брикетирования (а) и валковый брикетировочный пресс серии ПБВ (б): 1 – станина пресса; 2 – бункер; 3 – карданные валы 2 шт.; 4 – редуктор (распределительный на два вала); 5 – электродвигатель

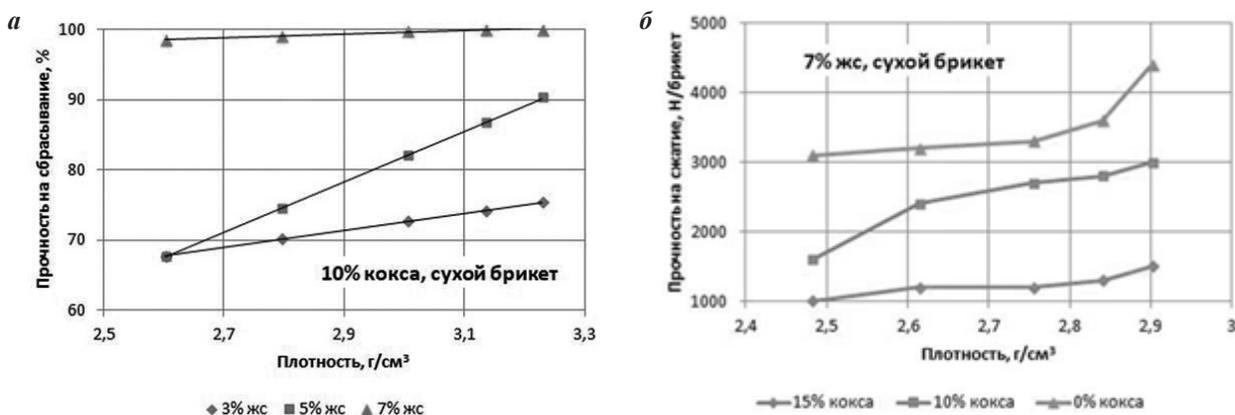


Рис. 2. Зависимость прочности на сбрасывание от плотности брикета: состав шихтовой смеси 90% железорудного концентрата + 10% отсева кокса; 7% ЖС (брикет после сушки) (а) и зависимость прочности на сжатие от плотности брикета (б), содержание связующего 7% ЖС – состав шихтовой смеси с содержанием отсева кокса 0%, 10% и 15%, брикет после сушки

По плотности брикета можно определить способ его обжатия и давление прессования. Экструзия – 10÷30 МПа; валковые pressesы – 20÷120 МПа, штемпельное таблетирование – 100 МПа.

Достижение механической прочности – важный показатель для получаемых качественных металлургических брикетов, подвергаемых в дальнейшем перевозке (и/или перегрузке). Высокое значение механической прочности может быть достигнуто за счет увеличения давления прессования или использованием повышенного содержания связующего. Например, в рудотопливных брикетах для валкового брикетирования используется 7–8% жидкого стекла (т.е. 3,5–4,0% сухого) или содержание цемента с бентонитом (сухие) в брикетах экструзии, полученных методом жесткой вакуумной экструзии (БРЭКС), до 20%.

Однако возникает проблема в рациональном использовании связующих компонентов для достижения целей увеличения прочности брикетов и экономической эффективности процессов брикетирования со связующим. Пример выбора рационального содержания жидкого стекла в виде связующего при валковом брикетировании с целью получения качественных по прочности брикетов представлен в работе [10].

На плотность сухих (набравших прочность) брикетов влияет не только давление обжатия, но и влажность брикетируемой шихты. При увеличении усилия обжатия вода заполняет поры между частицами и не позволяет их сблизить, после высыхания брикеты с высокой влажностью имеют более низкую плотность.

Влажность сырого брикета также характеризует способ его производства: экструзия – 6–10% воды в брикете;

валковое прессование – 0,0–5% воды в брикете;
штемпельное таблетирование – 0,0–3% воды в брикете.

Авторами предложены технологии производства брикетов и гранул методом валкового брикетирования пылей, шламов черной и цветной металлургии; окалины прокатных цехов; чугунной, алюминиевой и медной стружки; концентратов и хвостов обогащения руд черной и цветной металлургии; известковых, доломитовых и магнезиальных пылей; пылей, шламов угольного и коксохимического производства; удобрений, фтористого алюминия, криолита и др. В целях импортозамещения применено отечественное оборудование, выпускаемое компанией ООО «Спайдермаш».

Заключение. Авторами разработаны теоретические основы процесса окускования пылевидных техногенных отходов, а также проведены исследования процессов и технологий валкового брикетирования смесей сыпучих (некомпактных) материалов различного химического и гранулометрического состава.

На основании опыта работы авторов следует отметить, что предлагаемый метод окускования железосодержащих пылей со связующим материалом позволяет получать брикеты требуемого качества, с высокими эксплуатационными свойствами для металлургической отрасли, например, для сталеплавильного или доменного производства.

Предлагается применять для более широкого использования серийные валковые прессы производства ООО «Спайдермаш» взамен американских прессов Ludman, украинских прессов предприятия «Экоэнергия» и китайских валковых прессов.

Список литературы

1. Авдохин В. М. Основы обогащения полезных ископаемых. М.: Изд-во МГУ, 2006. 417 с.
2. Машенко В. Н. Подготовка окисленных никелевых руд к плавке / В. Н. Машенко, В. А. Книсс, В. А. Кобелев [и др.]. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 321 с.
3. URL: <https://spidermash.ru/>
4. Babailov N. A., Loginov Y. N., Polyanskii L. I., Pervukhina D. N. Roll Briquetting for Recycling of Aluminum Wire // Metallurgist. 2018. V. 62 (7-8). P. 717–722.
5. Loginov Y. N., Babailov N. A., Polyanskii L. I. Effect of the Precompaction Pressure on the Density Distribution in a Metallurgical Briquette During Roller Pressing // Metallurgist. 2018. V. 61 (9-10). P. 849–852.
6. Бабайлов Н. А., Логинов Ю. Н., Полянский Л. И. Определение приведенного угла захвата при валковом брикетировании мелкодисперсных материалов // Черные металлы. 2020. №2. С. 52–56.
7. Бабайлов Н. А., Логинов Ю. Н., Полянский Л. И. Изучение механических свойств металлургических брикетов из хромовых концентратов // Обогащение руд. 2019. №6. С. 30–34.
8. Полянский Л. И., Кобелев М. В., Ветошкин А. В. Оборудование для брикетирования отсева металлургической извести // Новые огнеупоры. №3. 2014. С. 99–100.
9. Полянский Л. И., Кобелев М. В., Ветошкин А. В. Оборудование для брикетирования отсева металлургической извести // Черная металлургия. №7. 2013. С. 68–70.
10. Polyansky L. I., Babailov N. A., Loginov Y. N. The optimal content of liquid glass in the raw material mixtures in the briquettes production // Materials Science Forum. 2020. V. 989 MSF. P. 678–683.

УДК 669.187.2:628.511/.512:504.05. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.29.79.051

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЕЗУГЛЕРОДНОГО СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА И СВИНЦА ИЗ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Н. В. Подусовская, Л. М. Симомян

(НИТУ МИСус, г. Москва, Россия, ndemidova_n@mail.ru, lmsimonyan@yandex.ru)

Пыль электросталеплавильного производства, накопленная в отвалах металлургических предприятий, содержит цинк (как правило, 15–25%) и свинец (до 3%), что в условиях ограниченного промышленного запаса цинковых и свинцовых руд наряду с низким содержанием в них цинка и свинца остро ставит вопрос о разработке технологий селективного извлечения цветных металлов. Анализ состояния исследований по проблеме утилизации цинксодержащей пыли показывает, что основные направления

исследований проводятся в рамках традиционных представлений – с использованием восстановителей (углерода) для снижения температуры начала интенсивного восстановления цинка и других металлов, что делает невозможным их селективное извлечение. Даже при использовании плазменного и дугового нагревов сохраняется эта тенденция, хотя высокие температуры позволяют изменить условия проведения процесса, например, отдельно извлекать металлы (цинк и свинец) без использования углерода. К тому же необходимость снижения промышленного потребления углерода для сокращения выбросов CO_2 является одной из основных задач стран БРИКС, что на государственном уровне накладывает ограничения на использование металлургических технологий, сопровождающихся значительной эмиссией парниковых газов [1]. В связи с этим необходим переход от вельц-процесса на безуглеродные технологии переработки пыли ДСП.

Идея безуглеродного селективного способа получения цинка, свинца (или их оксидов) базируется на разнице температур начала интенсивного испарения оксидов цинка и свинца в слабовосстановительной атмосфере, содержащей не более 60% CO . Повышение содержания CO приведет к совместно-му восстановлению свинца, цинка и железа [2]. В этой связи необходимо не только создать требуемые температурные зоны, но и подходящие к ним окислительно-восстановительные условия. Для количественного обозначения окислительно-восстановительных условий системы в первом приближении оценивали соотношение содержания кислорода к содержанию углерода. Для выявления условий, позволяющих проводить селективное извлечение цинка и свинца из электросталеплавильной пыли, необходимо определить температуры интенсивного испарения соединений цинка и свинца и влияние на них состава пыли ДСП. Термодинамическое моделирование выполнено с помощью программной системы для моделирования фазового и химического равновесия Terra [3].

Для электросталеплавильной пыли ПАО «Северсталь» (содержание элементов¹, масс. %: Fe – 40,0; Zn – 13,7; Ca – 6; Na – 2,8; Mn – 2,6; Cl – 1,8 (1,3); C – 1,74; Mg – 1,5; Si – 1,3; K – 1,0; Pb – 0,80; S – 0,47; Al – 0,2; Cr – 0,2; Cu – 0,2; P – 0,1; Ti – 0,05; W (влаги) – 0,25; остальное предположительно кислород) определены температуры извлечения свинца и цинка при отношении кислорода к углероду в системе от 5 до 50. Результат моделирования представлен на рисунке.

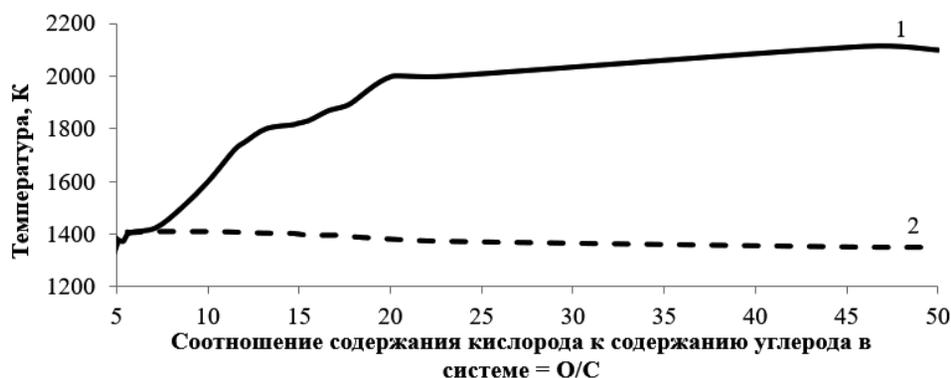


Рис. Зависимость температуры извлечения цинка и свинца от соотношения содержания кислорода к содержанию углерода в системе пыли ДСП ПАО «Северсталь»: 1 – Zn; 2 – Pb

Установлено, что наиболее благоприятные условия для селективного извлечения цинка и свинца наблюдаются при отношении содержания кислорода к содержанию углерода более 20 (соответствует содержанию углерода не более 3%). В этом случае извлечение цинка протекает при 2000–2200 К, извлечение свинца при 1350–1400 К. Следует отметить, что при содержании углерода в интервале 2–3% и соотношении содержания кислорода к содержанию углерода 12,7–20 селективно извлекается цинк, в то время как в свинец может перейти до 5% цинка.

Температура «безуглеродного» извлечения цинка из электросталеплавильной пыли достаточно высока, поэтому для этой цели предлагается использовать плазменный нагрев. Возможность извлечения 99% цинка при высоких температурах подтверждена экспериментально в работе [4], поэтому в данной работе уделено внимание селективному извлечению свинца при умеренных температурах.

Расчетное значение отношения содержания кислорода к содержанию углерода в образце составило $26,3/1,74 = 15,1$. При этом расчетное значение температуры извлечения свинца – 1408 ± 10 К, температуры извлечения цинка – 1816 ± 10 К (рис.).

¹ ООО «АНСЕРТЭКО».

Поскольку для удаления свинца требуется умеренный нагрев, в экспериментах использовали муфельную печь¹ с контролируемой температурой до 1423 К (1150 °С). Нагрев образцов в муфельной печи выполняли при 573 К, 873 К, 1173 К, 1423 К. Обработка пыли при заданной температуре осуществлялась отдельно. Скорость нагрева образцов составляла 5 К в минуту, начальная температура – 298 К, длительность выдержки – 1 час. Нагрев и выдержка проводились при воздушной атмосфере. Муфельная печь оснащена системой отвода газов.

Для равномерного нагрева пыли по высоте навеску (150 г) укладывали в 6 алундовых тиглей² равными слоями. Высота слоя составила примерно 2,5–3 см. После извлечения образцов пыли из муфельной печи их помещали в эксикатор для охлаждения (на сутки). Фактическая убыль массы пыли ДСП при термической обработке составила: при $T = 573 \text{ К}$ – 0,544%; при $T = 873 \text{ К}$ – 1,060%; при $T = 1173 \text{ К}$ – 2,753%; при $T = 1423 \text{ К}$ – 5,613%.

Изменение содержания значимых элементов в образце пыли ДСП ПАО «Северсталь» (пересчет на исходное количество с учетом потерь) представлено в таблице.

Таблица

Содержание химических элементов в образцах

Элементы	Содержание элементов, г				
	298 К	573 К	873 К	1173 К	1423 К
Pb	0,8	0,736	0,801	0,613	0,132
Zn	13,7	12,830	12,961	13,128	13,025
C	1,74	1,571	0,524	0,010	0,009
Na	2,8	1,508	1,617	1,028	0,000
Cl	1,8	1,790	1,583	1,361	0,000
K	1.0	0,995	0,890	0,875	0,189

В ходе проведения эксперимента установлено, что при нагреве пыли до 1423 К содержание в ней С, Na, Cl снижается до следов; содержание К уменьшается на 81%; Pb – на 83,5%; снижение содержания цинка не превышает 5%, что подтверждает результаты термодинамического моделирования. Экстраполяция экспериментальных данных показывает, что содержание свинца в рассматриваемом образце снизится до следов при нагреве пыли до температуры около 1483 К. Подтверждено преимущественное нахождение хлора в неорганических соединениях в виде NaCl, KCl, наряду с незначительным присутствием ZnCl, PbCl и PbCl₂ [5]. Испарение хлоридов может приводить к загрязнению извлекаемых цветных металлов [6].

Так как степень извлечения цинка при высоких температурах (2500–3000 К) превышает 99%, использование плазменной технологии для переработки пыли ДСП, предварительно очищенной от свинца и хлоридов, позволит получить чистый цинковый продукт, наиболее востребованный для отрасли. В свою очередь, пыль ДСП, не содержащая цветных металлов, может быть использована в качестве шихтового материала агломерационного производства. Это повысит как производственную, так и экономическую эффективность переработки электросталеплавильной пыли, снизит нагрузку на экосистему. К тому же отказ от использования дополнительного восстановителя позволит существенно сократить эмиссию CO₂ – основного парникового газа.

Список литературы

1. Festus Fatai Adedoyin et al. Modelling coal rent, economic growth and CO₂ emissions: Does regulatory quality matter in BRICS economies? // Science of the Total Environment. 2020. V. 710. Article 136284. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136284>.
2. Марченко Н. В. Металлургия тяжелых цветных металлов [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина, Э. М. Гильдебрандт. Красноярск: ИПК СФУ. 2009. URL: <https://c-metal.ru/image/catalog/books/Marchenko.pdf> (дата обращения: 23.09.2021).
3. Трусов Б. Г. Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий // Труды XIV Межд. конф. по хим. термодинамике. СПб., 2002.
4. Алпатова А. А. Исследование процессов пылеобразования при дуговом нагреве металла и свойств пыли с целью её утилизации: дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 158 с.
5. Wei-Sheng Chen, Yun-Hwei Shen, Min-Shing Tsai, Fang-Chih Chang. Removal of chloride from electric arc furnace dust // Journal of Hazardous Materials. 2011. № 190. P. 639–644. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.096.
6. Buzin P. J. et al. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes // JMR&T. 2016. № 4. P. 194–202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.10.002>.

¹ СНОЛ 3/11-В.

² D = 52 мм, d = 26 мм; H = 38 мм.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБОЖЖЕННЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ

У. А. Кологрива, А. И. Волков, П. Е. Стулов

*(Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И. П. Бардина,
г. Москва, Россия, ufowka@mail.ru)*

Ванадий является важным стратегическим металлом, который широко применяется в различных областях промышленности. В настоящее время основным сырьем для получения ванадия являются титаномагнетитовые руды. Также ванадий извлекают из каменного угля, зол ТЭС, отработанных катализаторов [1–6]. Титаномагнетитовые руды дуплекс-процессом перерабатывают с получением ванадиевого конвертерного шлака, из которого химическим переделом получают пентаоксид ванадия [7]. В отходах производства пентаоксида ванадия содержится до 4,5 масс. %, поэтому их можно рассматривать как техногенный источник сырья для получения ванадия [8].

Ванадий в конвертерных шлаках содержится преимущественно в форме шпинели ($\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$) и практически не извлекается при прямом выщелачивании. Поэтому предварительно, перед химической переработкой, проводят окислительный обжиг шлака для перевода ванадия в водорастворимые или кислоторастворимые соединения. Ванадий в отходах переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков также представлен преимущественно шпинелью, поэтому применение окислительного обжига целесообразно проводить и для рассматриваемого вида сырья. В ранее проведенной работе авторами изучен механизм и выбраны оптимальные условия окислительного обжига ванадийсодержащих шламов [9].

Цель работы – проведение исследований по переработке обожженных ванадийсодержащих шламов с получением пентаоксида ванадия.

Для испытаний использовали обожженную пробу шлама с добавкой 1% CaCO_3 следующего химического состава, масс. %: 3,78 V_2O_5 ; 12,8 CaO; 37,4 Fe_2O_3 ; 12,46 SiO_2 ; 6,54 TiO_2 ; 5,34 MnO; 1,96 Al_2O_3 ; 3,22 Cr_2O_3 ; 15,1 SO_3 .

В качестве реагента для выщелачивания ванадия была выбрана серная кислота, обладающая перед другими кислотами и щелочами такими преимуществами, как более низкая стоимость, меньшая летучесть и токсичность по сравнению с соляной и азотной кислотами, возможность удаления сульфат-ионов из водных растворов общедоступными реагентами (известковым молоком, известью), что позволяет использовать воду повторно и создавать замкнутый водный цикл.

Осаждение пентаоксида ванадия проводят путем гидролиза, при этом получается технический пентаоксид ванадия, содержащий, помимо основного элемента, примеси марганца, кремния, железа и др. Для получения более чистого пентаоксида ванадия осаждение проводят с добавлением солей аммония (например, NH_4SO_4 , NH_4Cl) [1].

Выщелачивание обожженных шламов и фильтрацию проводили в стеклянном нутч-филт্রে (DIEMM, Германия) объемом 5 л с перемешиванием верхнеприводной мешалкой с частотой вращения 450 об/мин. После первой стадии выщелачивания был получен раствор концентрацией ≈ 13 г/л V_2O_5 ; далее данный раствор использовали для выщелачивания новой порции шихты, в результате получили раствор с содержанием ≈ 20 г/л V_2O_5 . Концентрацию V_2O_5 определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Agilent 725 Radial. Стоит отметить, что в «ЕВРАЗ Ванадий Тула» растворы, близкие по содержанию V_2O_5 , используют для его осаждения. Оптимальные параметры двухстадийного выщелачивания из обожженных шламов следующие: 7%-й раствор H_2SO_4 ; Т:Ж = 1:2,5; время выщелачивания на первой и второй стадиях – по 20 мин.

В данной работе осаждение проводили гидролизом. Раствор после второй стадии выщелачивания нагревали до 95–98 °С и выдерживали при данной температуре в течение 1 ч и при постоянном перемешивании. Осаждение V_2O_5 проходило более полно при $\text{pH} \approx 1,0$, который поддерживали добавлением в раствор CaO. Осадок после фильтрации и промывки прокачивали в муфельной печи при температуре 550 °С в течение 2 ч. Получен концентрат с содержанием, масс. %: 90,5 V_2O_5 ; 0,59 Fe; 0,74 SiO_2 ; 0,34 Al_2O_3 ; 0,69 TiO_2 ; 1,69 MnO; 0,94 MgO; 0,08 S; 1,25 CaO; 0,02 P. По химическому составу полученный ванадиевый концентрат соответствует ТУ 1761-001-12462473-2004 «Пентаоксид ванадия» Марка 4 (масс. %: 90,0 V_2O_5 ; 1,5 SiO_2 ; 3,0 Mn; 0,10 S) и пригоден для выплавки стандартных марок феррованадия.

Список литературы

1. Peng H. A literature review on leaching and recovery of vanadium // J. of Environmental Chemical Engineering. 2019. Vol. 7, Is. 5. Art. 103313.
2. Zhu X., Li W., Guan X. Vanadium extraction from titano-magnetite by hydrofluoric acid // Int. J. of Mineral Proc. 2016. Vol. 157. P. 55–59.
3. Wang S., Guo Y., Zheng F. et al. Behavior of vanadium during reduction and smelting of vanadium titanomagnetite metallized pellets // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2020. Vol. 30. №6. P. 1687–1696.
4. Liu Y., Liu Z., Mnichowicz B. et al. Chemical deactivation of commercial vanadium SCR catalysts in diesel emission control application // Chemical Engineering Journal. 2016. Vol. 287. P. 680–690.
5. Dai S. F., Zheng X., Wang X. B. et al. Stone coal in China: a review // Int. Geol. Rev. 2018. Vol. 60. №. 5–6. P. 736–753.
6. Qiu H. D., Zhang H., Zhao B. et al. Dynamics study on vanadium extraction technology from chloride leaching steel slag // Rare Metal Mater. Eng. 2013. Vol. 42. №. 4. P. 696–699.
7. Зайко В. П., Жучков В. И., Леонтьев Л. И. и др. Технология ванадийсодержащих ферросплавов. М.: Академкнига, 2004. 515 с.
8. Волков А. И., Кологриева У. А., Ковалев А. И., Вайнштейн Д. Л. Влияние степени окисления и форм элементов в ванадиевом шлаке на технологичность его переработки // Металлург. 2019. №8. С. 42–46.
9. Kologrieva U., Volkov A., Zinoveev D. et al. Investigation of vanadium-containing sludge oxidation roasting process for vanadium extraction // Metals. 2021. Vol. 11. № 1. Art. 100.

УДК 661.665.1. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.86.42.053

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

М. Ш. Курбанов, Б. М. Абдурахманов, У. М. Нуралиев

*(Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Республика Узбекистан,
u.nuraliyev@mail.ru)*

Карбид кремния (SiC) является материалом, обладающим широким спектром полезных для современной науки и техники свойств. Одной из важнейших сфер применения SiC наряду с использованием в многофункциональных керамических изделиях является его использование как широкозонного полупроводника в электронике, особенно в силовой, так как SiC приборы способны работать при более высоких температурах и мощностях, чем приборы на основе Si.

Работы, направленные на развитие технологии получения SiC, особенно в части синтеза микро- и наноразмерных порошков этого материала, обладающих большой ликвидностью, представляют первоочередной интерес, поскольку они используются в качестве упрочняющей фазы в различных покрытиях и компонентах конструкционной керамики и других материалов, потребляемых в ответственных изделиях. Для синтеза микро- и наноразмерных порошков SiC используются плазмохимические методы, золь-гель способ, карботермическое восстановление кремнезема (SiO₂) и др. Однако они энергоемки и не позволяют синтезировать продукт в больших объемах и с обеспечением заданной дисперсности и структуры.

Цель работы состоит в получении карбида кремния высокой чистоты из микрокремнезема с обеспечением экономии электроэнергии, высокой производительности и качества целевого продукта.

В качестве кремнеземного сырья использован МКЗ, представляющий собой техногенные отходы производства ферросилиция АО «Узбекский металлургический комбинат». Использованный микрокремнезем содержит 95–97 масс. % SiO₂, с размерами аморфных частиц-глобул от ~10–20 нм до 250 нм.

В экспериментах было использовано два типа углеродистого восстановителя: нефтяной кокс с содержанием твердого углерода C (s) ≥ 90,0%, золы – не более 0,7% и влаги – 1,5–2,0%, намеренно измельченный до размеров частиц 0,5–1,0 мм.

Для синтеза карбида кремния использовали печь сопротивления марки GAN-150x130/1500/2500-S (LinnHighTherm). Синтез осуществлялся с постепенным и поэтапным увеличением температуры от 700 до 1950 °С с выдержкой 3 часа при 700, 1600 и 2000 °С.

Фазовый состав SiC определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu). Для получения рентгеновских спектров применялось CuK α -излучение и постоянная скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град в интервале углов 2 θ .

Спектры комбинационного рассеяния исследовали с помощью InViaRaman спектрометра (Renishaw) с применением источника возбуждения Cobolt CW 532 nmDPSS лазер с длиной волны излучения (λ) 532 нм и Spectrum Stabilized Laser Modules $\lambda = 785$ нм. В процессе измерений лазерный луч фокусировался на поверхность образцов в пятно диаметром 10 мкм. Объектив с увеличением x50 использовался для фокусировки возбуждающего света, время экспозиции составляло 10 с. Измерения проводили на различных участках поверхности образцов SiC, представляющих собой плоскую площадку с линейными размерами 20x20 мм.

Положение рентгеновских пиков карбида кремния, синтезированного из микрокремнезема, и наличие графитового пика в 26,341 (рис.) согласуется с данными [1, 2]. Так, наличие пика, соответствующего графиту, обычно обусловлено избытком углерода в исходной шихте, что отнюдь не снижает качество продукта, но зато гарантированно обеспечивает полноту восстановления SiO₂ с образованием SiC.

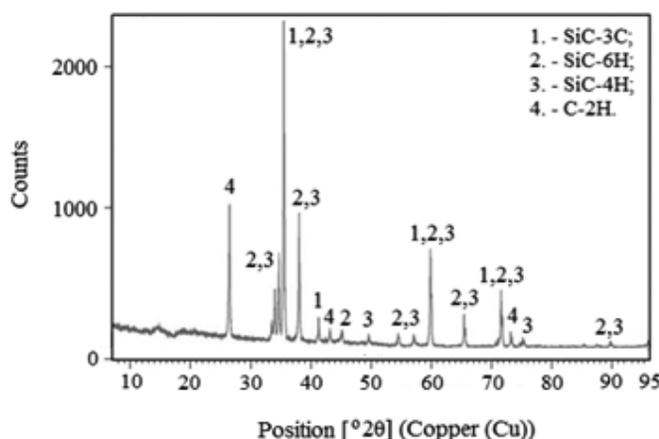


Рис. Рентгенограмма синтеза порошков карбида кремния, полученных при использовании микрокремнезема

Обработка полнопрофильным методом данных рентгенодифракционного исследования порошкового карбида кремния показала, что образец имеет гексагональную структуру (пр. гр. R₆3mc) со следующими параметрами решетки: a = 3.0825 Å, b = 3.0825 Å, c = 40.3305 Å и координатами атомов в элементарной ячейке (табл.).

Таблица

№	Атомы	Координаты атомов			Тепловой фактор B
		x/a	y/b	z/c	
1	Si(0)	0.00000	0.00000	0.12437	0.03346
2	Si(1)	0.00000	0.00000	0.24696	0.92353
3	Si(2)	0.00000	0.00000	0.37505	0.70999
4	Si(3)	0.33333	0.66667	0.18971	0.00211
5	Si(4)	0.33333	0.66667	0.43729	1.41628
6	Si(4)	0.33333	0.66667	0.55960	0.82154
7	Si(6)	0.33333	0.66667	0.80977	0.16985
8	Si(7)	0.33333	0.66667	0.99219	0.33767
9	C(8)	0.00000	0.00000	0.17832	0.98948
10	C(9)	0.00000	0.00000	0.30245	0.34098
11	C(10)	0.33333	0.66667	0.43354	0.04473
12	C(11)	0.33333	0.66667	0.05235	0.04007
13	C(12)	0.33333	0.66667	0.22483	0.99930
14	C(13)	0.33333	0.66667	0.54338	0.93406
15	C(14)	0.33333	0.66667	0.60188	0.27925

Из рисунка видно, что на рентгенограмме, кроме рефлексов, соответствующих гексагональной структуре, присутствуют дополнительные пики, которые, скорее всего, принадлежат примесным фазам (SiC , C , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , MgO), присутствующим в образце.

Список литературы

1. Aguilar J., Rodriguez J., Hinojosa M. Microwaves as an Energy Source for Producing β -SiC // Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy. 2016. V. 36, 3. P. 169–177.
2. Ortiz A. L., Sanchez-Bajo F., Cumbreira F. L., Guiberteau F. X-ray powder diffraction analysis of a silicon carbide-based ceramic // Materials Letters. 2001. V. 49. P. 137–145.

УДК 661.888.1. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.65.65.054

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗНОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ОТХОДОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

У. А. Кологривева, А. И. Волков, П. Е. Стулов

*(Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина,
г. Москва, Россия, ufowka@mail.ru)*

Ежегодно в «ЕВРАЗ Ванадий Тула» образуется ≈ 80 тыс. т шламовых материалов (отвальные шламы, осадки нейтрализации сливных вод), которые содержат масс. %: 1,5–4,5 V_2O_5 ; 40–55 Fe_2O_3 ; 5–12 MnO ; 6–12 TiO_2 ; 2,5–5,5 Cr_2O_3 ; 13–18% SiO_2 ; до 15 CaO [1].

В ранее проведенных работах авторами рассмотрены гидрометаллургические способы извлечения из отвальных шламов ванадия [1–4], однако данные отходы также содержат значительное количество и других ценных металлов, таких как железо, титан, марганец, хром. Таким образом, является целесообразным рассмотреть возможности комплексной переработки рассматриваемого техногенного сырья.

В данной работе проводили исследования по извлечению железа из исходных ванадийсодержащих шламов. Так как железо в шламах содержится в виде гематита [4], анализ литературных источников показал, что наиболее эффективным обогащением гематитсодержащего сырья является обжиг-магнитное обогащение [5–9].

Проводят магнетизирующий обжиг при температурах 800–900 °С, при этом Fe_2O_3 восстанавливается до Fe_3O_4 , или металлизацию при температурах выше 1000 °С – восстановление Fe_2O_3 до Fe металлического. Для этого применяют углеродсодержащие восстановители – уголь или СО. Отделение магнитного материала проводят с помощью мокрой магнитной сепарации.

Для испытаний использовали пробы ванадиевого шлама производства «ЕВРАЗ Ванадий Тула» следующего химического состава, масс. %: 3,59...3,79 V_2O_5 ; 1,50...1,56 Al_2O_3 ; 11,8...12,1 CaO ; 3,23 Cr_2O_3 ; 36,6...36,8 Fe_2O_3 ; 1,04...1,33 MgO ; 6,52 MnO ; 0,03 P_2O_5 ; 15,7...16,0 SO_3 ; 11,8 SiO_2 ; 7,2...7,3 TiO_2 ; 0,16 Na_2O ; 0,14 K_2O ; 6,2 – влага.

Исследования по восстановительному обжигу проводили при температурах 700–1200 °С с различным расходом восстановителя (5–30% от массы образца). В качестве восстановителя использовали коксовую мелочь с содержанием 85,9% С. Так как ванадийсодержащий шлам является мелкодисперсным материалом (крупность <0,1 мм), изготавливали брикеты шлама со смесью восстановителя. Брикеты помещали в алундовый тигель, закрывали крышкой и тщательно обмазывали асбестом для предотвращения возможного окисления исследуемого материала. Тигли помещали в муфельную печь и проводили нагрев до заданной температуры.

Для оценки эффективности проведенного магнетизирующего обжига оценивали степень восстановления R по формуле:

$$R = 2,33 \cdot \text{FeO}/\text{Fe} \cdot 100\%,$$

где FeO – содержание FeO в обожженной пробе; Fe – содержание общего железа в обожженной пробе.

Содержание FeO определяли по ГОСТ Р 53657-2009. Считается, что восстановление прошло наиболее полно, если $R = 90-120\%$.

В таблице представлены результаты магнетизирующего обжига исходного образца шлама в течение 3 ч при температурах 700–950 °С. Как видно из таблицы, магнетизирующий обжиг необходимо проводить при температуре 900 °С и расходе восстановителя 5%.

Таблица

Результаты исследований магнетизирующего обжига шлама

Расход восстановителя, масс. %	FeO, масс. %	Fe _{обж.} , масс. %	R, %
Температура 700 °С			
5	0,30	25,20	2,79
10	0,20	24,36	1,96
15	0,24	23,73	2,32
20	0,31	22,19	3,27
25	0,26	21,77	2,76
30	0,27	20,86	3,02
Температура 800 °С			
5	1,90	24,99	17,70
10	2,40	24,64	22,66
15	3,11	24,08	30,10
20	3,16	23,03	31,93
25	1,94	22,82	19,85
30	1,80	19,53	21,53
Температура 850 °С			
5	3,40	25,00	31,72
10	3,81	26,46	33,59
15	4,63	26,74	40,34
20	3,79	24,99	35,36
25	3,43	24,57	32,48
30	–	–	–
Температура 900 °С			
5	10,87	25,00	101,32
10	13,48	24,64	127,50
15	17,43	24,08	168,69
20	13,78	25,34	126,68
25	5,47	23,00	55,45
30	12,02	24,43	114,62
Температура 950 °С			
5	21,38	29,75	167,46
10	24,26	29,26	193,21
15	20,89	28,56	170,46
20	19,35	27,09	166,43
25	12,82	25,48	117,21
30	12,73	24,57	120,72

Концентрат из обожженного материала получали мокрой магнитной сепарацией. После магнитной сепарации обожженного материала при 900 °С получен концентрат следующего химического состава, масс. %: 3,53 V₂O₅; 36,05 Fe; 11,66 SiO₂; 8,2 MnO; 5,1 SO₃; 9,4 TiO₂; 4,5 Cr₂O₃. Таким образом, обжиг-магнитным обогащением исходного шлама не удалось выделить железо в отдельный продукт.

С целью снижения серы в конечной продукции проведены исследования по магнетизирующему обжигу предварительно обессеренного ванадийсодержащего шлама. Шлам обессеривали 7%-м раствором едкого натра. При этом обессеренный шлак имел следующий химический состав, масс. %: 3,87 V₂O₅; 28,7 Fe; 11,4 SiO₂; 6,18 MnO; 2,32 SO₃; 7,47 TiO₂; 3,95 Cr₂O₃; 15,3 CaO. Наибольшую степень восстановления удалось достичь при 900 °С и расходе восстановителя 15% ($R = 75,6\%$). В результате магнитной сепарации обессеренного обожженного шлама при данных условиях получен концентрат с содержанием железа ≈ 33 масс. %. Таким образом, с помощью магнетизирующего обжига не удалось выделить железо в отдельный продукт.

Металлизацию исходного и обессеренного шлама проводили при температурах 1050–1200 °С. При 1200 °С уже происходило проплавление образцов. Наилучшие результаты получены при обжи-

ге при 1100 °С обессеренного шлама с добавкой 5% восстановителя, при этом концентрат имел следующий химический состав, масс. %: 3,35 V₂O₅; 47,6 Fe; 9,92 SiO₂; 6,44 MnO; 2,32 SO₃; 7,47 TiO₂; 3,95 Cr₂O₃; 10,8 CaO.

Результаты исследований показали, что наиболее эффективным способом обогащения ванадийсодержащих шламов с выделением железного концентрата является металлизация. Однако даже при данном процессе не удастся разделить железо от ванадия, титана и марганца. Поэтому данный процесс целесообразно рассматривать для остатков выщелачивания после извлечения ванадия, с предварительной их десульфурацией. Предлагаемый авторами способ извлечения ванадия в отдельный продукт подробно описан в работах [3, 4], остатки выщелачивания содержали, масс. %: 0,6 V₂O₅; 26,6 Fe; 12,1 SiO₂; 4,72 MnO; 6,57 S; 6,91 TiO₂; 3,59 Cr₂O₃; 12,3 CaO.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24074-мк.

Список литературы

1. Кологриева У. А., Волков А. И., Кириченко А. С. и др. Разработка технологической схемы утилизации отходов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия // *Металлург.* 2019. №4. С. 78–82.
2. Кологриева У. А., Волков А. И., Стулов П. Е. и др. Технология противоточного выщелачивания ванадия из шламов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия // *Металлург.* 2020. №6. С. 48–51.
3. Кологриева У. А., Волков А. И., Стулов П. Е., Миракова М. Г. Влияние предварительной термической обработки ванадиевых шламов на технологичность их переработки // *Металлург.* 2020. № 11. С. 69–74.
4. Kologrieva U., Volkov A., Zinoveev D. et al. Investigation of vanadium-containing sludge oxidation roasting process for vanadium extraction // *Metals.* 2021. Vol. 11, No. 1. Art. 100. DOI: doi.org/10.3390/met11010100.
5. Long H., Chun T., Di Zh. Preparation of metallic iron powder from pyrite cinder by carbothermic reduction and magnetic separation // *Metals.* 2016. Vol. 6, No. 4. Art. 88. DOI: doi.org/10.3390/met6040088.
6. Chun T. J., Zhu D. Q., Pan J. Simultaneously roasting and magnetic separation to treat low grade siderite and hematite ores // *Miner. Process. Extr. Metal. Rev.* 2015. Vol. 36. P. 223–226.
7. Zhou X., Zhu D., Pan J. et al. Upgrading of high-aluminum hematite-limonite ore by high temperature reduction-wet magnetic separation process // *Metals.* 2016. Vol. 6. Art. 57. DOI: 10.3390/met6030057.
8. Geng Ch., Wang H.-J., Hu W.-T. Recovery of iron and copper from copper tailings by coal-based direct reduction and magnetic separation // *J. of Iron and Steel Res. Int.* 2017. Vol. 21. P. 991–997.
9. Yuan Sh., Zhou W., Han Yu., Li Y. Selective enrichment of iron from fine-grained complex limonite using suspension magnetization roasting followed by magnetic separation // *Separation Sci. and Tech.* 2019. DOI: doi.org/10.1080/01496395.2019.1677715.

УДК 622.341.1:622.75.77. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.74.13.055

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМ ОБОГАЩЕНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕХНОГЕННОГО ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ АО «ОЛКОН» ПЕРЕМЕННОГО КАЧЕСТВА

М. С. Хохуля, А. В. Фомин, С. А. Алексеева

(Горный институт КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская область, Россия, m.hohulya@ksc.ru)

Значительным резервом национальной экономики на долгосрочную перспективу являются техногенные месторождения железорудного сырья, являющиеся потенциальным источником для черной металлургии, ввод которых в эксплуатацию позволит получать из них дополнительную продукцию. Кроме того, утилизация отходов железорудного производства будет способствовать решению проблемы негативного влияния на природный рельеф, атмосферу и водный режим, сокращая загрязнение окружающей среды и улучшая в целом экологическую обстановку в районе расположения горно-обогатительных предприятий.

В условиях сокращения минерально-сырьевой базы особую актуальность приобретает проблема вовлечения в переработку отвальных железосодержащих продуктов АО «Олкон», представленных в виде складированных хвостов обогащения и образованных в результате переработки на обогатитель-

ной фабрике железистых кварцитов. В Горном институте КНЦ РАН были проведены многочисленные исследования по обоснованию технологии получения дополнительных объемов концентрата при условии разработки основного хвостохранилища накопленных техногенных отходов [1–3], занимающих площадь, превышающую 1100 га, и количество которых в нем за более чем 70-летний период работы предприятия оценивается величиной свыше 500 млн т.

Несовершенство существующей технологии в гравитационном цикле схемы фабрики приводит к высоким потерям железа, связанного с гематитом в хвостах отсадки, особенно с его тонкими фракциями крупностью менее 0,2 мм, которые поступали вместе с отвальными продуктами в хвостохранилище.

Изучение вещественного состава складированных хвостов показало, что основными их рудными минералами являются гематит и магнетит, содержание которых составило 5,2 и 2,1% соответственно. Среди породных минералов в пробе присутствует кварц (порядка 58%), полевые шпаты – 13% и амфиболы с пироксенами – 10,3 и 5,9%. Содержание различных форм железа в данном материале составило 8,8% $Fe_{\text{общ}}$; 1,5% $Fe_{\text{магн}}$; 3,7% $Fe_{\text{гем}}$. Основная часть хвостов представлена частицами крупностью $-0,63+0,1$ мм с выходом около 62%. До 70% зерен гематита в них находится в раскрытом состоянии. Наибольшая степень раскрытия гематита – более 95% достигается во фракции крупностью $-0,2$ мм. Существующее различие в плотности рудных и породных минералов, небольшое количество шламов, а также невысокое содержание сростков в материале хвостов обуславливает их гравитационную переработку. Использование двухстадиальной винтовой сепарации в головных операциях схемы позволяет выделить черновой гематитовый концентрат, содержащий до 33% $Fe_{\text{общ}}$ при извлечении $Fe_{\text{гем}}$ порядка 70%, который в дальнейшем обогащается на концентрационном столе. Установлена необходимость доизмельчения промпродукта 2-й стадии с его последующей перемешкой на винтовом шлюзе и концентрационном столе.

Таким образом, разработанная технология обогащения складированных хвостов обеспечивает получение гематитового концентрата с содержанием $Fe_{\text{общ}}$ более 62% при сквозном извлечении $Fe_{\text{гем}}$ на уровне 75%.

Другим потенциальным источником сырьевой базы предприятия является хвостохранилище, уступающее по количеству накопленных отходов (не более 15–20 млн т) основному, куда поступают аварийные сбросы обогатительной фабрики. Однако оно характеризуется материалом с более высокими содержаниями всех форм железа, поскольку туда, помимо текущих хвостов фабрики, поступают также и богатые продукты, в том числе иногда и готовый концентрат с участка обезвоживания и фильтрации.

Исследования на обогатимость представительной пробы песков аварийного хвостохранилища показали, что они характеризуются содержанием $Fe_{\text{общ}}$, $Fe_{\text{магн}}$ и $Fe_{\text{гем}}$ 19,4%, 10,4% и 4,9% соответственно. Доля магнетита в пробе составила 14,0%, а гематита – 7,8%. Основные порообразующие минералы представлены кварцем, полевыми шпатами, амфиболами и пироксенами. Большая часть материала пробы приходится на фракцию крупностью $-0,63+0,1$ мм, выход класса $-0,071$ мм составляет около 10%. До 95% $Fe_{\text{магн}}$ сосредоточено в классе крупностью $-0,315$ мм, $Fe_{\text{гем}}$ сконцентрировано во фракции $-0,315+0,071$ мм, его распределение в данный класс составило 80,6%.

Для обогащения песков аварийного хвостохранилища были апробированы две схемы: магнитно-гравитационная и гравитационная, которые обеспечили выделение концентрата с содержанием 65,9% $Fe_{\text{общ}}$ при сквозном извлечении на уровне 71–77% $Fe_{\text{общ}}$. Несмотря на то, что магнитно-гравитационная схема обеспечила получение более высоких технологических показателей, ей присущ ряд недостатков, связанных с ее разветвленностью (до 12 операций), включением в себя двух энергоемких операций измельчения, которые потребуют в дальнейшем дополнительных эксплуатационных затрат при ее внедрении.

Поэтому дальнейшие исследования были посвящены разработке менее затратной и более простой в аппаратном оформлении технологии. Наиболее приемлемым вариантом выбрана трехстадиальная схема винтовой сепарации, которая представлена на рисунке 1.

Выполненными минералого-технологическими исследованиями обосновано предварительное грохочение материала по зерну 0,63 мм, что позволило вывести из процесса обогащения до 10% песков с надрешетным продуктом грохота. При этом потери $Fe_{\text{общ}}$ с ним составили 3,6%.

Несмотря на сокращение числа операций, предложенная технология обеспечила получение магнетит-гематитового концентрата с приемлемыми качественно-количественными показателями: выход железорудного концентрата составил 21,2% при содержании $Fe_{\text{общ}}$ в нем 65,3% и извлечении $Fe_{\text{общ}}$, $Fe_{\text{магн}}$ и $Fe_{\text{гем}}$ 64,7, 79,3 и 67,5% соответственно.

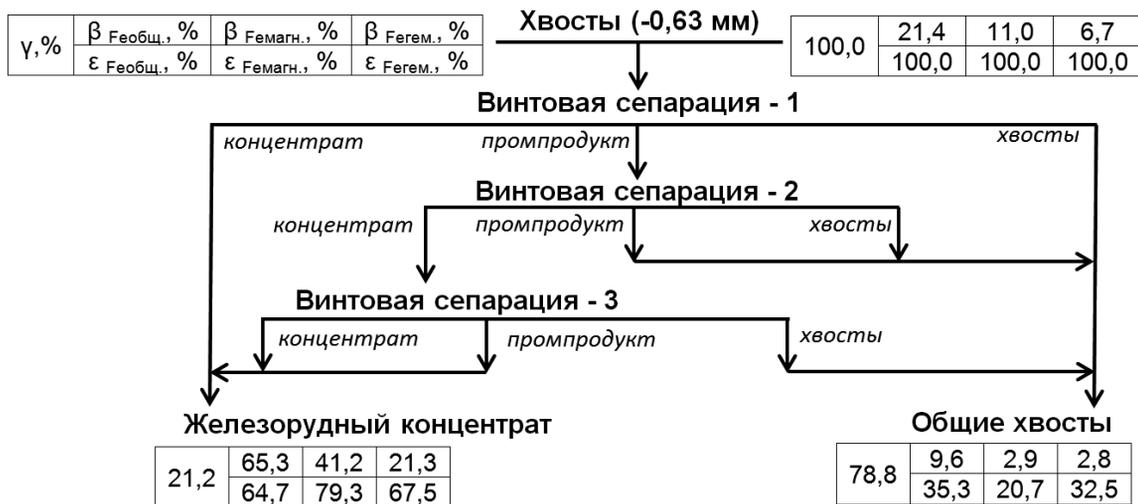


Рис. 1. Схема получения железорудного концентрата из материала аварийного хвостохранилища винтовой сепарацией

Полученные показатели обогащения требуют дальнейшего обоснования и подтверждения в случае направления в переработку более бедных по содержанию железа песков хвостохранилища, поскольку оно может изменяться в сторону его снижения в широком диапазоне в зависимости от расположения зоны ведения добычных работ. Поэтому были проведены дополнительные испытания на обогатимость пробы песков с более низким содержанием в ней различных форм железа.

По сравнению с богатым материалом песков, в бедной пробе наблюдается снижение содержания Fe_{общ.}, Fe_{магн.} в 1,5 и 5 раз соответственно, при практически одинаковом содержании Fe_{гем.}. Отмеченные колебания в качестве исходного материала приводят к существенному изменению технологических показателей его переработки по трехстадиальной схеме винтовой сепарации (рис. 2).

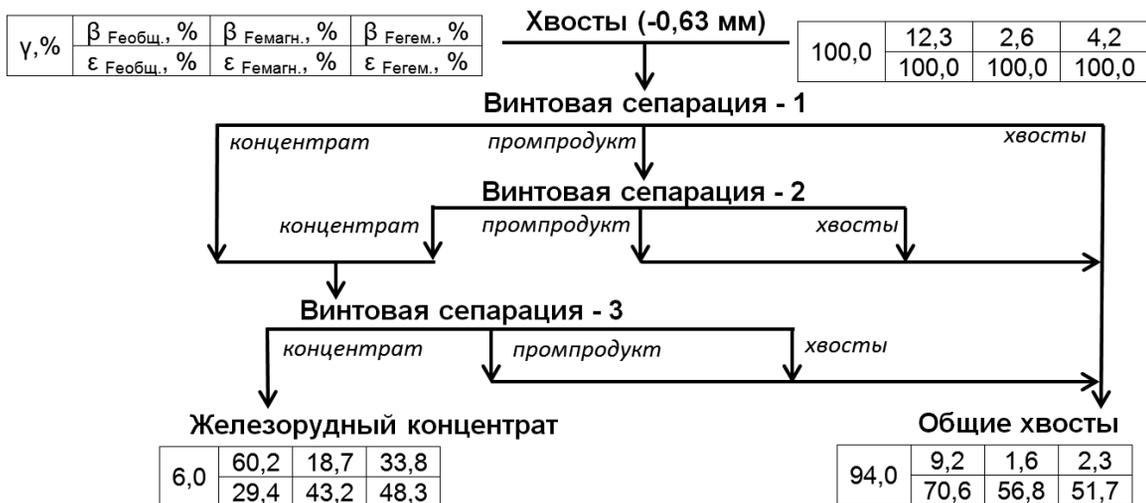


Рис. 2. Качественно-количественная схема обогащения бедной пробы аварийного хвостохранилища

Исходя из рассчитанных данных, установлено, что при обогащении бедного материала аварийного хвостохранилища массовая доля железа общего в выделяемом концентрате снижается на 5%, а извлечение в него всех форм железа – на величину от 19 до 36%. Наибольшее снижение зафиксировано для сквозного извлечения Fe_{общ.}, Fe_{магн.} в итоговый концентрат (35–36%), что связано с уменьшением Fe_{магн.} в аварийных хвостах в 5 раз и на 22,5% в конечном концентрате. Выход железорудного концентрата сократился на 15,2% – с 21,2 до 6%.

Оценивая отклонение качественно-количественных показателей получения конечного железорудного концентрата, достигнутых при разделении хвостов с переменным содержанием ценных компонентов, можно констатировать, что при вовлечении в переработку бедного сырья по всем показателям, за исключением содержания гематитового железа, ожидается их снижение.

Преобладание гематитовой формы железа над магнитной в конечном концентрате, полученном при переработке бедной пробы хвостов, в сравнении с богатой пробой, где наблюдалась противоположная картина, также частично объясняет снижение его качества. Как известно, теоретическое содержание железа в гематите составляет 69,9%, в то время как для магнетита – 72,4%, поэтому получение железорудного концентрата с качеством на уровне 65–66%, где основная часть ценных минералов представлена гематитом, является более трудоемкой задачей по сравнению с процессом получения магнетит-гематитового концентрата по той же технологии.

В настоящее время на АО «Олкон» проводятся работы по реализации проекта внедрения технологии обогащения песков аварийного хвостохранилища, которые учитывают результаты выполненных исследований по их обогатимости и предполагают участие института в научном сопровождении разрабатываемой технологии для дополнительного получения 160–200 тыс. т железорудного концентрата в год с содержанием в нем до 60–66% Fe_{общ.}.

Список литературы

1. Хогуля М. С., Опалев А. С., Рухленко Е. Д., Фомин А. В. Получение магнетит-гематитового концентрата из железистых кварцитов и складированных отходов их обогащения на основе минералого-технологических исследований // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. №4. С. 259–271.
2. Опалев А. С., Хогуля М. С., Кучер Е. В., Щербаков А. В. Модернизация техники и технологии переработки рудного и техногенного железосодержащего сырья для повышения полноты извлечения ценных компонентов и качества выпускаемой продукции // Современные инновационные технологии в горном деле и при первичной переработке минерального сырья: материалы междунар. научно-практ. конф. 2018. С. 187–194.
3. Хогуля М. С., Фомин А. В., Алексеева С. А. Ресурсосберегающая технология получения гематитового концентрата из складированных хвостов обогатительного производства АО «Олкон» // Горный журнал. 2020. №9. С. 85–90.

УДК 669.295. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.68.10.056

ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО РУТИЛА И СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО КРЕМНИСТО-ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ В КОНЦЕПЦИИ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ

Ю. В. Заблоцкая, Г. Б. Садыхов, А. С. Тужилин

*(ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН)»,
г. Москва, Россия, nboxclear@gmail.com)*

В современном мире при непрерывном росте потребления сырьевых ресурсов преобладающая часть запасов, так называемого «балансового сырья», быстро истощается, а одним из приоритетов, помимо экономических и энергетических, в развитии технологий переработки сырья выдвигаются экологические требования. В 1994 году была принята стратегия РФ по охране окружающей среды и обеспечению устойчивого развития. Для минерального сырья это выражалось в необходимости вовлечения в сырьевые источники комплексных руд сложного состава и создания инновационных технологий их переработки, которые обеспечивали бы максимальное извлечение ценных компонентов и производство из единицы объема рудного вещества наибольшего многообразия продуктов при меньшей нагрузке на окружающую среду [1, 2]. В связи с этим в разработках ИМЕТ им. А. А. Байкова одним из главных направлений является повышение комплексности использования руд и создание малоотходных схем их переработки, используя комбинированные обогатительные, химические, гидро- и пирометаллургические ресурсосберегающие технологии.

На территории республики Коми (средняя и южная часть Тимана) находятся крупнейшие титановые месторождения – Ярегское и Пижемское, которые отличаются высоким содержанием кварца (до 40% в обогащенных концентратах). Использование таких высококремнистых концентратов в качестве титанового сырья связано со значительными технологическими трудностями и требует предварительного

обескремнивания. В ИМЕТ РАН разработан способ комплексной переработки, в котором недостаток этих месторождений рассматривается как дополнительный кремнеземистый источник для производства синтетических силикатов кальция (ксонотлита и волластонита). Другой отличительной особенностью этих месторождений Тимана является их сложный полиминеральный состав. В рудах присутствуют редкие (Nb, Ta, Zr) и редкоземельные металлы (Y, Nd, Gd, Sm, Eu). Следует отметить, что предлагаемый подход обогащения позволяет обеспечить эффективное использование всех компонентов данного сырья, а также реализует концепцию устойчивого развития безотходного использования природных ресурсов.

Разработанный способ основывается на гидроталлургическом обескремнивании кремнисто-титановых концентратов при повышенных температурах и давлениях, соответствующих давлению насыщенного пара, с использованием известкового молока и при участии NaOH, выступающего в качестве инициатора реакций образования гидросиликатов кальция. В результате получают богатый титановый продукт и силикаты кальция стехиометрического состава, которые в зависимости от технологии могут быть синтезированы в виде ксонотлита или волластонита. Выход силикатных продуктов составляет примерно 0,8 т на 1 т искусственного рутила. Ксонотлит и волластонит обладают рядом ценных свойств, которые определяют их области применения в качестве многофункциональных и перспективных материалов в производстве различных видов керамических материалов, строительных материалов, в качестве наполнителей для бумаги, красок, покрытий, при получении фармацевтических и косметических средств. Конечный титановый продукт содержит более 90% TiO_2 , а остаточное содержание SiO_2 не превышает 2,5%. По содержанию TiO_2 является искусственным рутилом и представляет собой ценное сырье для производства металлического титана и пигментного TiO_2 хлорным способом. При этом содержащиеся в кремнисто-титановых концентратах редкие и редкоземельные элементы концентрируются в искусственном рутиле, что существенно облегчает их дальнейшее извлечение при производстве тетрахлорида титана.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00328-21-00.

Список литературы

1. Резниченко В. А., Садыхов Г. Б., Карязин И. А., Морозов А. А., Синадский А. Ю. Решение проблем технологии комплексных руд – важнейшее требование экологии // Институту металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова 60 лет: сб. науч. тр. М.: ЭЛИЗ, 1998. 524 с.
2. Мананков А. В., Рахманова И. А. Концептуальная фаза жизненного цикла инновационного материала – синтетического волластонита // Вестник Томского государственного университета. 2013. № 368. С. 108–114.

УДК 504.5:553.08:669.054.82. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.26.17.057

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ХВОСТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛЬНЫХ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ

А. Л. Котельникова¹, Л. А. Пасечник², И. С. Медянкина²

(1 – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, kotelnikova@prm.uran.ru;

2 – Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, Pasechnik@ihim.uran.ru)

В связи с нарастающими экологическими проблемами, связанными с хранением больших объемов отходов медеплавильного производства, на некоторых медеплавильных заводах Урала (Среднеуральский медеплавильный завод (СУМЗ), Карабашский медеплавильный комбинат (КМК)) начата переработка отвальных шлаков.

Технология переработки отвального медеплавильного шлака заключается в его дроблении и последующем извлечении медного концентрата с использованием флотореагента – ксантогената калия. В качестве отхода накапливается тонкодисперсный материал размерностью $\leq 0,05$ мм – «технический песок». К настоящему времени только на территории СУМЗ накоплено более 10 млн т «песка»,

в котором сконцентрировано, по нашим ориентировочным оценкам, 340 тыс. т цинка, 43 тыс. т меди и 43 тыс. т свинца, 3,5 млн т железа, что позволяет рассматривать данный вид отхода как потенциальное вторичное минеральное сырье. Для извлечения полезных компонентов необходим поиск нетрадиционных технологий переработки «песка».

Специфическое распределение полезных компонентов в минеральных фазах «технического песка» [1] обуславливает необходимость разработки комплексных способов их извлечения. При разработке технологических схем извлечения цинка и меди из технического песка СУМЗ следует учитывать, что более 50% цинка и 95% свинца находится в силикатной форме, а практически вся медь сконцентрирована в сульфидах и интерметаллидах.

Наиболее экономически и энергетически оправданным является гидрометаллургический способ переработки «технического песка». Однако установлено, что при прямом сернокислотном выщелачивании технического песка СУМЗ [2] в раствор извлекается Zn (67%) и Cu (53%). Выщелачивание сопровождается накоплением сульфатсодержащего отхода.

Технический песок СУМЗ может представлять интерес не только как источник цветных металлов. Значительное содержание фаялита (53%) и железосодержащей стеклофазы (30%) в составе технического песка позволяет рассматривать его как сырье для извлечения кремния и железа.

В данной работе рассмотрен термический способ получения аморфного кремнезема и гематита из технического песка СУМЗ с использованием гидрофторида аммония. Для проведения эксперимента использовался лабораторный реактор, разработанный в ИХТТ УрО РАН [3]. Разделение многокомпонентного сырья при фторировании основано на получении фторсодержащих соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами, что создает условия для разделения и селективного извлечения компонентов отхода. В частности, кремний образует летучие фторсиликаты аммония, которые в результате возгонки при температурах 300–350 °С выводятся из состава твердых фаз.

Фторирование проводили при температуре 450–500 °С в течение 2 часов с продувкой реактора воздухом и улавливанием газообразного фторсиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ водой. Последующим гидролизом фторидного водного раствора (4,3 г/л SiO_2) осаждали кремнегель, который после сушки является аморфным кремнеземом – «белой сажой». Процесс обескремнивания сопровождается твердофазными реакциями образования комплексных и простых фторидов при температурах до 100–150 °С, разлагающихся при нагреве выше 400–450 °С до оксидов. Обескремнивание фаялита и железосодержащей стеклофазы в процессе фторирования с последующим термогидролизом приводит к образованию гематита (более 70%), в котором остаточное содержание кремния не превышает 0,15% SiO_2 . Прошедший через процесс термогидролиза твердый остаток представляет собой ярко-красный высокодисперсный порошок, содержащий, кроме гематита, примеси ватерита CaCO_3 (менее 20%), ферритов и шпинелей (до 10%).

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлена принципиальная возможность комплексного извлечения полезных компонентов из отходов флотационной переработки медеплавильных шлаков с использованием термического фторирования с получением перспективных продуктов – аморфного кремнезема и гематита. Аморфный кремнезем находит широкое применение в качестве сорбентов, поглотителей, загустителей, носителей активной фазы в катализаторах и других материалах. Ультрадисперсный порошок гематита может использоваться в качестве пигмента в лакокрасочном производстве, для получения железооксидных катализаторов, в порошковой металлургии. Проведение дополнительных исследований и оптимизация фторидной технологии позволит получить продукты требуемого состава и чистоты. На стадии очистки железосодержащего продукта возможно извлечение цветных металлов.

Список литературы

1. Котельникова А. Л., Рябинин В. Ф. Особенности вещественного состава и перспективы использования отхода вторичной переработки отвальных медеплавильных шлаков // Литосфера. 2018. № 18 (1). С. 133–39.
2. Реутов Д. С., Халезов Б. Д. Поиск оптимальных условий сернокислотного выщелачивания для извлечения меди и цинка из хвостов флотации медеплавильных шлаков // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44, № 12. С. 199–203.
3. Medyankina I. S., Pasechnik L. A. Synthesis of Nanosized – Silica from Industrial Waste and its Characteristics // The VII International Young Researchers' Conference – Physics, Technology, Innovations (PTI-2020). 2020. P. 050020 (1-6). <https://doi.org/10.1063/5.0032199>.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ БАРБОТАЖНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

А. С. Вусихис

(ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, vas58@mail.ru)

Часто в шлаках цветной металлургии содержание полезных компонентов выше, чем в рудах, поэтому разработка эффективных методов их извлечения является важной задачей. В зависимости от формы нахождения металлов (раствор или взвесь) в оксидном расплаве (шлаке) используют различные методы их обеднения [1, 2], в том числе барботаж расплава восстановительным газом в пирометаллургических агрегатах.

При планировании исследований барботажного восстановления металлов из оксидных расплавов, моделирующих условия, близкие к производственным, необходимо учитывать следующий факт. Большое влияние на процесс, протекающий в пузырьковом режиме, оказывает время нахождения отдельных пузырей в расплаве, которое, в свою очередь, зависит от вязкости расплава, высоты его слоя и размеров пузырей.

Для подтверждения этого тезиса были проведены следующие эксперименты.

В никелевый тигель с внутренним диаметром $4 \cdot 10^{-2}$ м и высотой 0,3 м помещали расплав системы $B_2O_3 - CaO - NiO$ (табл. 1). Через сопло с диаметром $D_{\text{внш}} = 4 \cdot 10^{-3}$ м, погруженное на разную глубину H в расплав, подавался монооксид углерода. Фиксировали состав отходящих газов в зависимости от глубины погружения (рис.). Расход газа при продувке (V_r) составил $5 \cdot 10^{-7}$ м³/с. Температура опыта – 1473 К.

Таблица 1

Химический состав расплавов системы $B_2O_3 - CaO - NiO$

	Мольная доля	
CaO	0,395	0,393
B_2O_3	0,58	0,58
NiO	0,022	0,027

Процесс восстановления протекает по реакции



Лимитировать процесс восстановления будет химическая реакция на поверхности пузырька, имеющая первый порядок по каждому из компонентов. Скорость уменьшения содержания газа-восстановителя (n_B) в пузырьке определяется как

$$-\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_B}{d\tau} = -\frac{n_o}{S} \cdot \frac{dP_{CO}}{d\tau} = k_{\Pi} N P_{CO} - k_o P_{CO_2}, \quad (2)$$

где N – концентрация восстанавливаемого оксида в расплаве в мольных долях; n_o – количество газа в пузырьке в начальный момент времени, моль; S – площадь поверхности, м²; P_{CO} , P_{CO_2} – давление газа-восстановителя и продуктов реакции, атм.; k_{Π} , k_o – константы прямой и обратной реакций [3].

Учитывая, что $P_{CO} = P_{oCO} - X$, $P_{CO_2} = P_{oCO} + X$, где P_{oCO} , P_{oCO_2} – давление газа-восстановителя и продуктов реакции в начальный момент времени,

$$\frac{n_o}{S} \cdot \frac{dX}{d\tau} = k_{\Pi} N (P_{oCO} - X) - k_o (P_{oCO} + X). \quad (3)$$

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{S}{n_o} \cdot k_o (\gamma K N P_{oB} - P_{oBO}) - \frac{S}{n_o} \cdot k_o (\gamma K N + 1) X. \quad (4)$$

Заменим

$$\begin{cases} \frac{S}{n_o} \cdot k_o (\gamma K N P_{oB} - P_{oBO}) = A \\ \frac{S}{n_o} \cdot k_o (\gamma K N + 1) = B \end{cases}, \quad (5)$$

отсюда

$$\frac{dX}{d\tau} = A - BX \text{ или } \frac{dX}{A - BX} = d\tau. \quad (6)$$

Интегрируя при начальных условиях $\tau = 0, X = 0$, получим

$$\ln\left(1 - \frac{B}{A}X\right) = -B\tau \text{ или } X = \frac{A}{B} \cdot (1 - \exp(-B\tau)), \quad (7)$$

отсюда

$$P_{CO_2} = P_{oCO_2} + (P_{PCO_2} - P_{oCO_2}) \left[1 - \exp\left(-\frac{Sk_o}{n_o(1 - P_{PCO_2})} \cdot \tau\right) \right]. \quad (8)$$

На графиках (рис.) представлена зависимость состава отходящего газа от глубины погружения сопла, поскольку время всплывания пузыря пропорционально ей. Обработка экспериментальных данных по программе Table Curve 2.0 позволила определить коэффициенты уравнения (8) в общем виде $y = a + b(1 - \exp(-cx))$ (табл. 2).

Таблица 2

Параметры уравнения $y = a + b(1 - \exp(-cx))$

$N_{(NiO)}$	a	b	c	r^2	P_{PCO_2}	γK	γ
0,022	0,0464	0,1697	0,0817	0,96539	0,2161	12,5	0,27
0,027	0,052	0,2061	0,1236	0,93351	0,2581	12,7	0,28

$y - P_{CO_2}$, атм., $a - P_{oCO_2}$, атм., $b - (P_{PCO_2} - P_{oCO_2})$, атм., c , 1/см, $x - h$, см

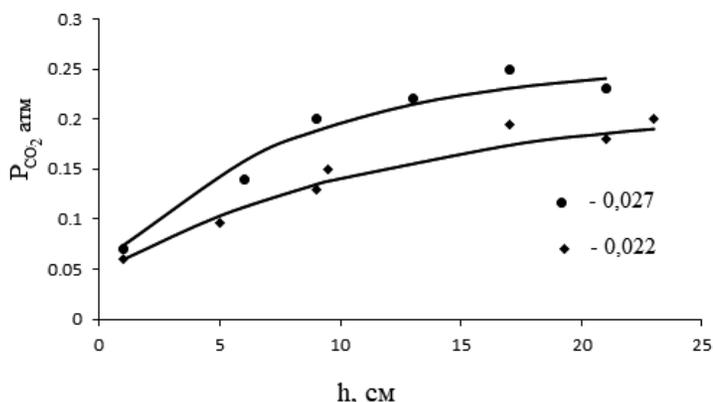


Рис. Зависимость состава отходящего газа от глубины погружения сопла (цифры – мольная доля NiO)

При достижении равновесия прямая реакция равна обратной, т. е.

$$k_{II}NP_{PCO} = k_0P_{PCO_2}. \quad (9)$$

Поскольку константа равновесия $K = \frac{P_{PCO_2}}{P_{PCO}\gamma N}$, а $\gamma KN + 1 = \frac{1}{1 - P_{PCO_2}}$ по данным, полученным в ходе эксперимента (табл. 1), можно определить равновесное давление CO_2 ($P_{PCO_2} = a + b$) и коэффициент активности γ .

Время нахождения пузырей в расплаве состоит из двух частей: времени образования пузыря и времени его всплывания. Во время образования пузыря происходит реакция (1) с образованием CO_2 , давление которого к моменту отрыва пузыря от сопла достигает величины, определяемой параметром a ($a - P_{oCO_2}$).

Размер образующегося пузыря (d_{II}) оценивали по уравнению

$$d_{II} = \left[\left(\frac{6D_{внеш}\sigma}{g\rho_{жс}} \right)^2 + 0,03324(V_r^2 D_{внеш})^{0,867} \right]^{1/6} \quad (10)$$

где σ и ρ – поверхностное натяжение и плотность боратных расплавов соответственно.

Скорость всплывания определяли по уравнению

$$u = \min\{U_1; U_2\} = \min\left\{\frac{gr^2}{3\nu}; \sqrt{\frac{\sigma g}{\rho r} + gr}\right\}, \quad (11)$$

где $r = d_{\text{п}}/2$, ν – кинематическая вязкость (η/ρ).

Плотность и поверхностное натяжение определяли методом лежащей капли, а вязкость с помощью вибрационного вискозиметра.

При $\sigma_{1473\text{К}} = 130$ мДж/м² и $\rho_{1473\text{К}} = 2380$ кг/м³ размер пузырей ($d_{\text{п}}$) составляет $5,3 \cdot 10^{-3}$ м, площадь поверхности (S) – $8,67 \cdot 10^{-5}$ м², объем (V) – $7,62 \cdot 10^{-8}$ м³, а время образования – 0,15 с. При $\eta_{1473\text{К}} = 0,13$ Па·с скорость всплывания равна 0,41 м/с, а время всплывания при высоте слоя 0,2 м составляет 0,49 с.

Полученные данные позволяют оценить константы скорости прямой и обратной реакций по уравнению (5), которые составляют 0,22 и 0,0189 моль/с·м² соответственно.

Таким образом, проведенные эксперименты подтверждают то, что в процессе всплывания пузырей давление газа в них меняется в зависимости от времени нахождения их в расплаве и может достигать равновесия, а предложенная методика позволяет определять такие параметры, как равновесное давление газа, коэффициенты активности восстанавливаемых компонентов, константы прямой и обратной реакции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-24093 мк.

Список литературы

1. Шмонин Ю. Б. Пирометаллургическое обеднение шлаков цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981. 132 с.
2. Санакулов К. С., Хасанов А. С. Переработка шлаков медного производства. Ташкент: Фан, 2007. 202 с.
3. Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. М., Химия, 2000. 568 с.

УДК 669.292.5.054.82. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.76.65.059

К ВОПРОСУ УТИЛИЗАЦИИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

*К. В. Гончаров, А. А. Кирюшкин, Т. В. Олюнина, Г. Б. Садыхов
(ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, goncharov-imet@mail.ru)*

В ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова разрабатывается новый способ переработки титаномагнетитового сырья [1–4]. По этой технологии после восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата образуется титанованадиевый шлак (5–10% FeO, 30–60% TiO₂, 1–5% V₂O₅). При его солянокислотном разложении практически весь ванадий переходит в раствор. Проблема переработки такого раствора еще не изучена, в связи с чем вопрос извлечения ванадия при утилизации этих растворов становится весьма актуальным.

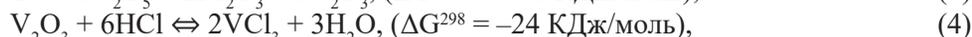
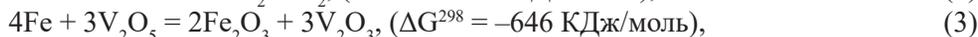
В настоящий момент достаточно хорошо исследована и применяется утилизация отработанных железосодержащих солянокислых растворов с регенерацией соляной кислоты путем высокотемпературного гидролиза. Термогидролиз (высокотемпературный гидролиз) – высокотемпературный химический процесс взаимодействия компонентов раствора с водой. Он заключается в распылении раствора в реакторе при температурах более 600 °С с получением твердого продукта. Регенерация соляной кислоты путем высокотемпературного гидролиза раствора FeCl₂ идет по реакции:



Например, технология Venelite process, направленная на получение искусственного рутила из ильменитовых концентратов, включает в себя термогидролиз растворов FeCl₂ при 600–900 °С с улавливанием полученного HCl в абсорбционной колонне и получением 18–20%-й соляной кислоты и образованием товарного твердого продукта Fe₂O₃. Этот же способ предлагается применить при утилизации

ванадийсодержащих солянокислых растворов, что позволит извлечь ванадий и железо в твёрдый продукт и регенерировать соляную кислоту.

В солянокислом растворе, согласно [5], ванадий может находиться в виде V^{3+} и VO^{2+} , а железо присутствует в виде Fe^{2+} . Образование этих форм возможно по реакциям, происходящим при приготовлении раствора:



Исходя из термодинамического потенциала последней реакции (5), образование оксидхлорида ванадия (IV) в растворе маловероятно.

Для проведения эксперимента была собрана лабораторная термогидролизная установка (рис. 1). Для изучения влияния температуры термического гидролиза на состав твердых продуктов использовался модельный раствор с содержанием 225 г/л $FeCl_2$ и 10 г/л V_2O_5 , процесс проводился при 800 °С и при 1050 °С в течение 4 часов.

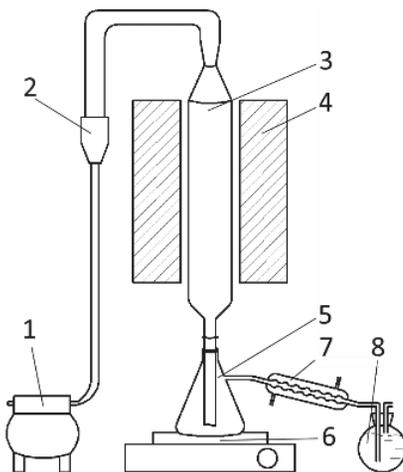
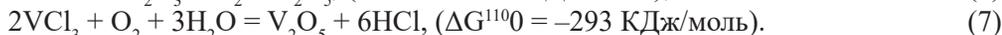


Рис. 1. Схема лабораторной установки для термогидролиза:

1 – компрессор; 2 – диспергатор раствора; 3 – кварцевый реактор; 4 – трубчатая печь; 5 – сепаратор; 6 – песчаная баня; 7 – холодильник-конденсатор; 8 – абсорбер HCl

Согласно данным РФА, твердый продукт, полученный после термогидролиза раствора при 800 °С, состоит из гематита (оксида железа (III)) и небольшого количества ортованадата железа. Из этого можно предположить, что весь (или в большей части) ванадий, подвергавшийся термогидролизу, находится в виде V^{5+} . Как было упомянуто ранее, при термогидролизе происходит окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} с образованием гематита и соляной кислоты по реакции (1), а в процессе ванадий V^{3+} окисляется до V^{5+} :



Затем возможно образование $FeVO_4$ по реакции [6]:



По результатам РФА твердого остатка, полученного при термогидролизе при 1050 °С, установлено, что он состоит только из гематита. Образование ортованадата железа при такой температуре невозможно, так как он разлагается при температуре 840 °С [7]:



В связи с тем, что значительного количества V_2O_5 не обнаружено, можно предположить два варианта (или их совокупность). Возможно, ванадий входит в состав соединений, количество которых ниже предела чувствительности РФА. Также он может не образовывать отдельных фаз и быть сосредоточен в гематите. Как известно, оксиды железа и ванадия образуют непрерывный ряд твердых растворов состава $(Fe_{1-x}V_x)_2O_3$ (рис. 2) [5].

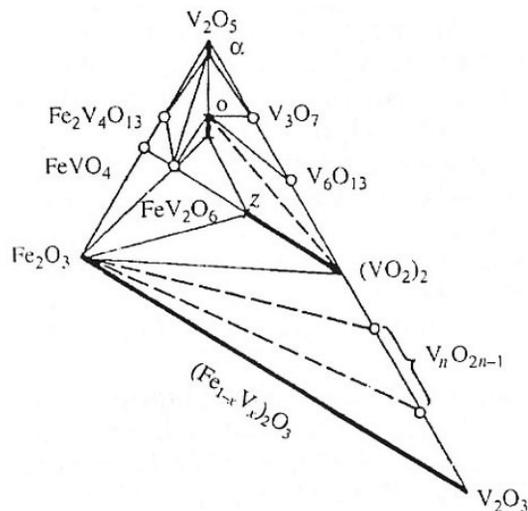


Рис. 2. Фазовая диаграмма содержания ванадия в твердых растворах

Таким образом, в результате работы созданы основы для дальнейших исследований в области термогидролиза растворов, содержащих железо и ванадий, и разработки на его основе способа выделения ванадия с регенерацией соляной кислоты.

Список литературы

1. Садыхов Г. Б., Резниченко В. А., Заболоцкая Ю. В. и др. Нефтеносные титановые пески Ярегского месторождения – решение проблемы титанового сырья России // Титан: научно-технический журнал. 2006. № 1 (18). С. 13–16.
2. Садыхов Г. Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. М., 2001.
3. Садыхов Г. Б. Особенности фазовых превращений при окислении кальцийсодержащих титанованадиевых шлаков и их влияние на образование ванадатов кальция / Г. Б. Садыхов, К. В. Гончаров, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко // Металлы. 2013. № 2. С. 3–11.
4. Ахмаджиди А. С., Гончаров К. В., Садыхов Г. Б., Олюнина Т. В. Комплексная переработка титаномагнетитовых концентратов месторождения Гремяха-Вырмес // Сборник тезисов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2019. Т. 3. С. 107.
5. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология / В. Г. Мизин [и др.]. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 416 с.
6. Фотиев А. А. Ванадаты: Состав, синтез, структура, свойства / А. А. Фотиев, Б. В. Слободин, М. Я. Ходос. М.: Наука, 1988. 267 с.
7. База данных свойств веществ. Свойства вещества: железа (III) ортованадат [Электронный ресурс]. URL: <http://chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=4452>.

УДК 546.28. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.81.14.060

ПОЛУЧЕНИЕ «БЕЛОЙ САЖИ» ИЗ ОТХОДОВ БОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*П. С. Гордиенко¹, Г. Ф. Крысенко¹, С. Б. Ярусова^{1,2}, М. А. Медков¹, И. Ю. Буравлев^{1,3},
В. Г. Курявый¹, Д. Х. Шлык¹, А. А. Буравлева³*

(1 – Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, Приморский край, Россия; 2 – Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, г. Владивосток, Приморский край, Россия; 3 – Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Приморский край, Россия; yarusova_10@mail.ru)

«Белая сажа» представляет собой гидратированный кремнезем ($m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), широко применяющийся в качестве адсорбента, как активный минеральный наполнитель в лакокрасочных композициях, в резинотехнической, полимерной, строительной и других отраслях промышленности.

Анализ научно-технической литературы свидетельствует о возрастании тенденции использования вторичного кремнийсодержащего сырья в процессах получения «белой сажи». Отмечается, что переработка промышленных отходов и побочных продуктов, содержащих диоксид кремния, считается востребованной для любого предприятия, так как помогает решить проблемы утилизации отходов и сохранения природных ресурсов. В качестве промышленных отходов используют, например, серпентинитовые отходы асбестового производства, шлаки фосфорного производства, фторсодержащие отходы и т. д. [1–4].

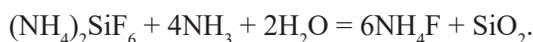
В ряде работ предложено использовать многотоннажные отходы производства борной кислоты (борогипс), накопленные на территории Дальневосточного региона РФ в значительных объемах. Борогипс образуется как отход в результате разложения датолитового концентрата серной кислотой и представляет собой твердый остаток, который содержит различные фазы сульфата кальция и аморфный кремнезем. В работах [5–9] для переработки борогипса предлагаются технологические схемы с использованием флотационных реагентов, а также неорганических кислот.

Целью данной работы является изучение возможности получения аморфного диоксида кремния («белой сажи») при обработке отходов производства борной кислоты (борогипса) гидрофторидом аммония NH_4HF_2 .

Для проведения исследования борогипс (с содержанием основных компонентов, масс. %: SiO_2 – 26–28; CaO – 26–28; SO_4^{2-} – 38–40; Fe_2O_3 – 1,8–2; Al_2O_3 – 0,6–0,8; B_2O_3 – 0,7–1,2; MnO – 0,2; MgO – 0,1–0,2) смешивали с гидрофторидом аммония марки «х. ч.». Полученную смесь нагревали в муфельной печи до 180 °С и выдерживали при этой температуре в течение 3 ч. Затем проводили водное выщелачивание полученного профторированного продукта при Т:Ж = 1:5 с последующим отделением нерастворимого осадка от раствора фильтрованием через фильтр «синяя лента».

Профторированный гидрофторидом аммония борогипс, по данным рентгенофазового анализа, является смесью комплексной фтораммониевой соли кремния $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и флюорита CaF_2 . Таким образом, нерастворимый продукт выщелачивания, представляющий собой CaF_2 , может быть использован как высококачественный плавикошпатовый концентрат для сварочных материалов.

К фильтрату, полученному при выщелачивании профторированного продукта, медленно, по каплям, при постоянном перемешивании приливали раствор аммиака. Раствор мутнеет и постепенно образуется гель (далее – SiO_2 (раствор)), который со временем уплотняется. Взаимодействие может быть описано следующим уравнением:



Полученный осадок представляет собой прозрачную гелеобразную массу, которую отделяют от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», промывают дистиллированной водой и сушат при температуре 70 °С.

Для очистки полученных образцов аморфного диоксида кремния от примеси железа использовали метод возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (температура возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 = 319$ °С [10]). Для этого после окончания процесса фторирования борогипса гидрофторидом аммония при температуре 180 °С температуру электропечи поднимали до 350 °С и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. В этих условиях при проведении процесса фторирования в помещенной в электропечь никелевой трубке, один конец которой с образцом нагревали, а другой использовали в качестве конденсатора летучих продуктов, в конденсаторе сублимируется порошок белого цвета, который, согласно данным рентгенофазового анализа, представляет собой $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Затем собранный возгон растворяли в дистиллированной воде и раствором аммиака осаждали аморфный диоксид кремния (далее – SiO_2 (возгон)).

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные из борогипса осадки являются рентгеноаморфными (рис. 1).

Элементный состав образцов представлен в таблице (примеси с содержанием менее 0,5 масс. % не учитывали).

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения полученных образцов, которые показывают, что полученные образцы состоят из агломератов наночастиц размером до 200–500 нм.

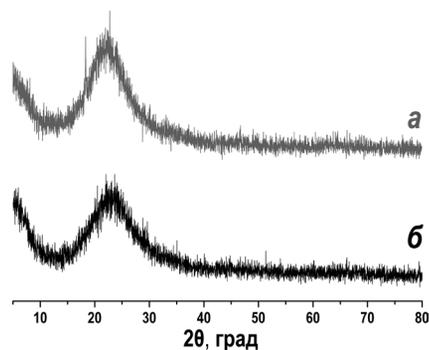


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных из борогипса: *a* – SiO₂ (раствор); *б* – SiO₂ (возгон)

Таблица

Содержание основных элементов (масс. %) в исследуемых образцах

Образец	Si	Fe	Содержание основного компонента (в пересчете на SiO ₂), масс. %
SiO ₂ (раствор)	92,1	2,2	97,6
SiO ₂ (возгон)	97,9	1,3	99,4
Диоксид кремния SiO ₂ ·nH ₂ O ГОСТ 4214-78	99,93	–	99,98

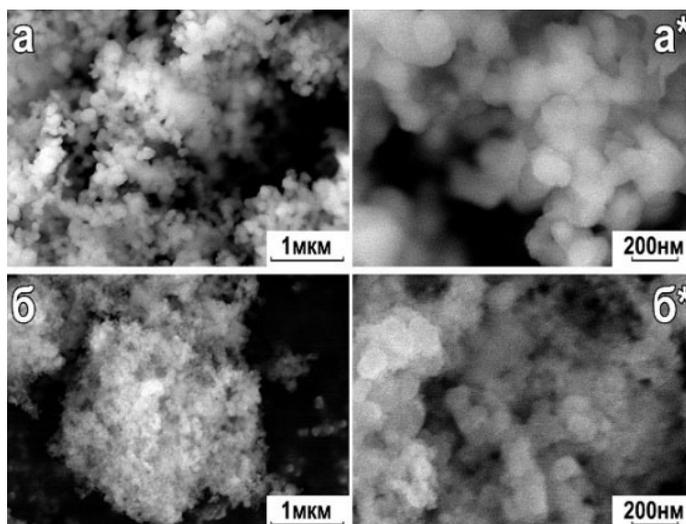


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов, полученных из борогипса: *a*, *a** – SiO₂ (раствор); *б*, *б** – SiO₂ (возгон)

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать вывод, что одним из направлений утилизации отходов борного производства может быть гидрофторидная обработка последних с получением аморфного нанодисперсного диоксида кремния, широко применяемого в различных отраслях промышленности.

Список литературы

1. Нажарова Л. Н., Галимбекова Д. И. Получение микрочастиц «белой сажи» из кислых золей // Вестник Казанского технологического университета. 2010. С. 284–287.
2. Кутищева Е. С., Усольцева И. О., Передерин Ю. В. Способы получения высокодисперсного диоксида кремния // Ползуновский вестник. 2021. №2. С. 188–193. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.026.
3. Akcil A., Karshigina Z. B., Bochevskaya Ye. G., Abisheva Z. S. Conditions of nitric acid treatment of phosphorus slag for rems recovery and production of precipitated silicon dioxide // Complex Use of Mineral Resources 2018. №2. P. 28–38. DOI:10.31643/2018/6445.4.
4. Гордиенко П. С., Ярусова С. Б., Крысенко Г. Ф., Пашнина Е. В., Жевтун И. Г., Козин А. В. Переработка флюоритсодержащего минерального сырья и отходов Ярославского горно-обогатительного комбината: монография. М.: РИОР: ИНФРА-М, 2018. 115 с. DOI: <https://doi.org/10.12737/1734-0>.
5. Пат. 2170211 Российская Федерация, МПК C01B33/142, C01F7/26. Способ переработки кремнеземсодержащего сырья / Б. М. Душанин, М. Г. Воробьева, В. Ким, Б. С. Лисюк, О. А. Синегрибова, А. Е. Рябцев. № 2000118091/12; заявл. 11.07.2000; опубл. 10.07.01.

6. Пат. 2324654 Российская Федерация, МПК C01F11/46, B03D1/02. Способ переработки гипсосодержащего сырья / В. С. Семлев, В. А. Реутов, Н. Б. Кондриков. № 2006127319/15; заявл. 27.07.2006; опубл. 20.05.2008, Бюл. № 14.
7. Гордиенко П. С., Пашнина Е. В., Ярусова С. Б., Жевтун И. Г., Шабалин И. А. Способ получения белой сажи из отходов борного производства // Материалы научно-практической конференции с международным участием «Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации», г. Дальнегорск, 26–27 мая 2016 г. Владивосток: ДВФУ, 2016. С. 43–48.
8. Khatkova A., Nikitina L., Pateyuk S. Use of Borogypsum as Secondary Raw // 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019). Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. 2019. P. 90–93. DOI: 10.1007/978-3-030-22974-0_20.
9. Khatkova A. N., Nikitina L. G., Pateyuk S. A., Cherkasov V. G. Borogypsum: mineral composition, processing technology // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2020. №3 (303). P. 22–27. DOI: 10.19110/geov.2020.3.3.
10. Раков Э. Г. Фториды аммония. Сер.: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. М.: ВИНТИ, 1988. 154 с.

УДК 661.882.22-14. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.98.68.061

КИНЕТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТИТАНА ИЗ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ НЕФТИ ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ХЛОРИРОВАНИЯ В РЕАКТОРАХ КИПЯЩЕГО СЛОЯ

К. Л. Занавескин, С. М. Занавескина

(Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия, zakon82@mail.ru)

Россия является одним из крупнейших производителей титановой продукции в мире, но при этом в качестве сырья использует импортные титановые концентраты. В то же время доступным источником сырья может стать кварц-лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения. Запасы титановой руды этого месторождения в пересчете на диоксид титана составляют почти 280 млн т. Обычно руду обогащают методом флотации с получением концентрата, содержащего 50–60% TiO_2 и 35–45% SiO_2 . Из-за высокого содержания кремнезема упомянутый концентрат не может быть переработан ни на одной из действующих установок и является отходом добычи высоковязкой нефти Ярегского месторождения.

Решить проблему переработки концентрата можно двумя методами, одним из которых является метод выщелачивания примесей SiO_2 и Al_2O_3 с получением продукта, аналогичного рутиловому концентрату [1, 2]. Другой метод – прямое хлорирование в реакторе кипящего слоя. Использование концентрата в процессе хлорирования без дополнительного обогащения является более привлекательным методом, поскольку позволяет в одном реакторе получить тетрахлорид титана и отделить от целевого продукта SiO_2 .

Для разработки оптимальной конструкции реактора хлорирования необходимо изучение кинетики реакции хлорирования TiO_2 в кварц-лейкоксеновом концентрате, чему и посвящена настоящая работа.

Методика экспериментов. Описание лабораторной установки хлорирования, а также методики проведения экспериментов и анализов представлено в работе [3].

Экспериментальные данные и обсуждение результатов. В результате проведения экспериментальных исследований было установлено, что скорость реакции хлорирования в том числе зависит от площадей поверхности зерен лейкоксена и углерода. Кроме того, нами было показано, что скорость реакции хлорирования лейкоксена имеет нулевой порядок по хлору. Учитывая вышеприведенное, мы предположили, что кинетическое уравнение хлорирования диоксида титана будет иметь следующий вид:

$$-\frac{dN_{\text{TiO}_2}}{dt} = k \cdot (S_{\text{TiO}_2})^n \cdot (S_C)^m, \quad (1)$$

где $\frac{dN_{\text{TiO}_2}}{dt}$ – изменение количества диоксида титана в единицу времени, S_{TiO_2} – площадь поверхности

реагирующего ядра зерен лейкоксона, S_c – площадь поверхности частицы углерода, k – наблюдаемая константа скорости, m и n – порядки реакции.

Эксперименты показали, что порядки по диоксиду титана и углероду равны 0,5. Если выразить изменения реагирующих поверхностей лейкоксона и углерода через конверсию диоксида титана, то кинетическое уравнение в интегральной форме примет вид:

$$\int_0^{X_{TiO_2}} \frac{dX}{3 \cdot (1 - X_{TiO_2})^{1/3} \cdot (1 - 1.5 \cdot \frac{N_{TiO_2}^0}{N_C^0} \cdot X_{TiO_2})^{1/3}} = k \int_0^t dt \quad k = \frac{k}{(R_{TiO_2} \cdot R_C \cdot \rho_{TiO_2} \cdot \rho_C \cdot N_{TiO_2}^0 / N_C^0)^{0.5}} \quad (2)$$

Таким образом, скорость химической реакции хлорирования диоксида титана в зернах лейкоксона зависит от величин начального радиуса зерен лейкоксона (R_{TiO_2}); начального радиуса зерен кокса (R_C); плотностей зерен лейкоксона и кокса (ρ_{TiO_2} , ρ_C); начального мольного соотношения диоксида титана и углерода в реакционной массе ($N_{TiO_2}^0 / N_C^0$); конверсии диоксида титана в зернах лейкоксона (X_{TiO_2}) и константы скорости реакции (k).

Подставляя в левую часть выражения (2) значение $N_{TiO_2}^0 / N_C^0$, а также в верхний предел интегрирования значения конверсий диоксида титана, полученные при различной длительности опыта, вычислялись значения интеграла. На основании рассчитанных значений строились графики в спрямляющих координатах, по оси абсцисс откладывалось время, а по оси ординат значения интеграла. По тангенсам углов наклона полученных прямых определялись значения наблюдаемой константы скорости реакции хлорирования (k).

На рисунке 1 представлены результаты обработки кинетических данных по влиянию размера частиц концентрата на скорость хлорирования. По мере увеличения конверсии диоксида титана происходит сжатие реагирующего ядра диоксида титана в зернах лейкоксона. Поскольку частицы лейкоксона в процессе хлорирования сохраняют свой первоначальный размер, то по мере продвижения фронта реакции внутрь зерна толщина слоя кварца, окружающего реагирующее ядро, увеличивается. В результате скорость реакции хлорирования замедляется.

Результаты обработки кинетических данных по влиянию начального мольного соотношения TiO_2/C на скорость реакции представлены на рисунке 2. Во всем изученном интервале мольных соотношений полученные зависимости описываются уравнениями прямых линий. Повышение начального соотношения TiO_2/C в реакционной массе приводит к увеличению величины наблюдаемой константы k в уравнении (2).

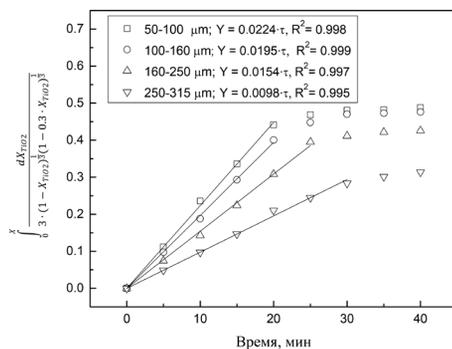


Рис. 1. Влияние размеров зерен концентрата

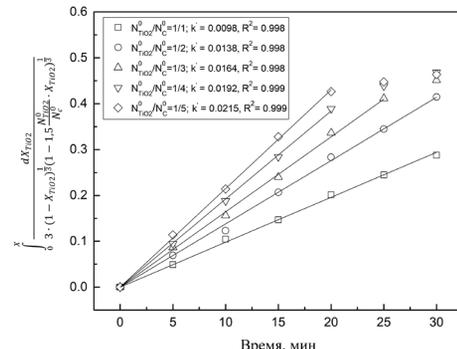


Рис. 2. Влияние начального мольного соотношения TiO_2/C

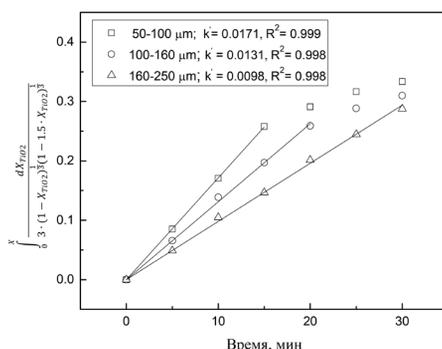


Рис. 3. Влияние размеров зерен прокаленного нефтяного кокса

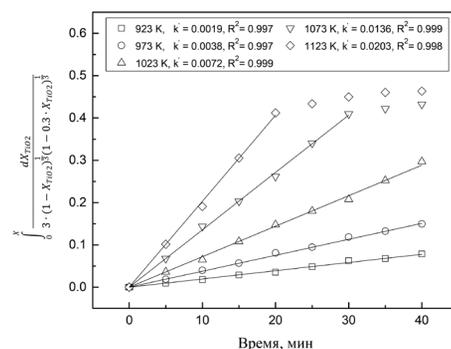


Рис. 4. Влияние температуры

На рисунке 3 представлены результаты обработки экспериментальных данных влияния начальных размеров зерен прокаленного нефтяного кокса на скорость реакции хлорирования. Во всем изученном интервале начальных размеров частиц кокса представленные на графике зависимости описываются прямыми линиями. При этом, чем мельче зерна кокса, тем выше наблюдаемая константа скорости и тем выше скорость реакции хлорирования. Увеличение скорости реагирования диоксида титана приводит к более быстрому сжатию реагирующего ядра лейкоксена до размера, при котором реакция переходит во внутридиффузионный режим. Поэтому наблюдаемые на графике отклонения зависимостей от линейного вида при высоких конверсиях TiO_2 наступают раньше для более мелких фракций кокса.

Результаты обработки кинетических данных влияния температуры на скорость реакции хлорирования представлены на рисунке 4. Найденные величины значений наблюдаемых констант скоростей при различных температурах использовались для определения параметров уравнения Аррениуса (рис. 5).

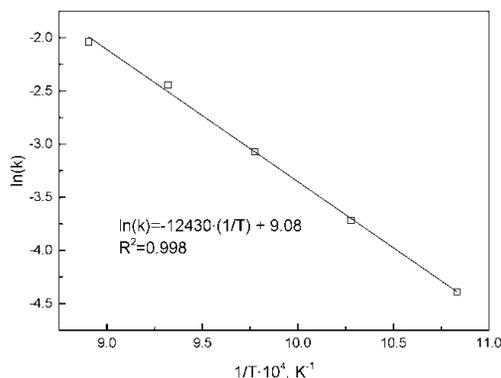


Рис. 5. Линеаризация уравнения Аррениуса

В результате линеаризации уравнения Аррениуса были рассчитаны значения наблюдаемой энергии активации $E_a = 103,3$ кДж/моль и $k_0 = 8778,0$ моль / (м²·с). Вероятно, что в изученном интервале температур реакция хлорирования протекает в переходной области, т. е. скорость процесса зависит как от скорости химического взаимодействия диоксида титана, так и от скорости подвода реагентов через кварцевый слой к поверхности TiO_2 . Таким образом, окончательный вид интегральной формы кинетического уравнения:

$$\int_0^{X_{TiO_2}} \frac{dX}{3 \cdot (1 - X_{TiO_2})^{1/3} \cdot (1 - 1.5 \cdot \frac{N_{TiO_2}^0}{N_C^0} \cdot X_{TiO_2})^{1/3}} = \frac{8778.0 \cdot \exp(-103345.5/(R \cdot T))}{(R_{TiO_2} \cdot R_C \cdot \rho_{TiO_2} \cdot \rho_C \cdot N_{TiO_2}^0 / N_C^0)^{0.5}} \int_0^t dt. \quad (3)$$

Исследование выполнено при поддержке РФФИ по гранту № 18-29-24187 мк.

Список литературы

1. Садыхов Г. Б., Заблоцкая Ю. В., Анисонян К. Г., Олюнина Т. В. О комплексном использовании лейкоксеновых руд Ярегского месторождения с получением синтетических рутила и волластонита и попутным извлечением редких и редкоземельных элементов // *Металлы*. 2016. №6. С. 3–10.
2. Zanaevskiy K. L., Dmitriev G. S., Zanaevskiy L. N., Maslennikov A. N., Zanaevskiy S. M., Politova E. D., Vlasenko V. I. Leaching SiO₂ and Al₂O₃ impurities from leucoxene from the Yaregskoe deposit by sodium hydroxide solution // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2019. V. 53, №4. P. 669–679.
3. Zanaevskiy K. L., Meshalkin V. P. Chlorination of quartz-leucoxene concentrate of Yarega field // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2020. V. 51, №3. P. 906–915.

КОМПЛЕКСНЫЙ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ И МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩЕГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА

А. Г. Булаев

*(Институт микробиологии им. С. Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, Россия,
bulaev.inmi@yandex.ru)*

Исчерпание богатых и легкообогатимых руд цветных металлов приводит к необходимости использовать руды, из которых невозможно получить кондиционные концентраты из-за особенностей минерального состава (тонкая вкрапленность, присутствие токсичных и затрудняющих переработку примесей). Проблемой является переработка полиметаллических руд, содержащих мышьяк, например, в таких минералах, как энаргит (Cu_3AsS_4) и теннантит ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$). Пирометаллургическая переработка концентратов, полученных из таких руд, затруднена или невозможна из-за образования токсичных газовых выбросов [1–3]. Кроме того, проблемой горно-металлургического комплекса является накопление отходов добычи руд, обогащения и металлургических переделов, которые при длительном хранении создают высокую нагрузку на окружающую среду. Накопленные отходы содержат большие количества ценных металлов, а массовая доля ценных компонентов в них зачастую сравнима с содержанием в добываемых рудах. Поэтому различные отходы добычи, обогащения и металлургии могут рассматриваться как перспективное техногенное сырье [4, 5]. Гидрометаллургические технологии могут являться альтернативой традиционным технологическим схемам, которые подразумевают получение кондиционных концентратов цветных металлов и их последующую переработку с помощью пирометаллургических переделов. Вовлечение же в переработку различных типов техногенного сырья и некондиционных продуктов требует комбинирования процессов, основанных на разных принципах [6–10].

В наших предыдущих работах исследовали возможность извлечения цветных металлов (меди и цинка) из лежалых пиритных хвостов флотации [6, 7] и мышьяк-содержащих медных концентратов [8–10] с помощью гидрометаллургических методов. Исследуемые лежалые хвосты флотации отличались высоким содержанием железа в виде пирита и оксидных минералов (17–30% Fe), а также содержанием меди и цинка, сравнимым с содержанием в бедных рудах (0,12–0,36% Cu и 0,17–0,25% Zn). Бедные медные руды успешно перерабатываются с помощью биовыщелачивания, однако для исследуемых хвостов флотации данный способ не показал удовлетворительных результатов, так как получаемые продуктивные растворы характеризовались низким содержанием цветных металлов и высоким содержанием ионов железа, что затрудняло дальнейшее извлечение цветных металлов [5–7]. Для исследуемых хвостов флотации перспективным может быть кислотное выщелачивание в несколько стадий. На первой стадии выщелачивание осуществляли водой либо растворами серной кислоты низкой концентрации (0,5–1%), что позволяло получать продуктивные растворы с достаточно высоким содержанием Cu и Zn (0,2–1 г/л) и относительно низким содержанием ионов железа (0,3–6 г/л). На второй стадии проводили выщелачивание остатков выщелачивания с помощью 5–10%-х растворов серной кислоты, что не позволяло существенно увеличить извлечение меди и цинка, но давало возможность получить растворы с высоким содержанием ионов железа (Fe^{3+}), которые могут использоваться в качестве окислителя в процессах выщелачивания. Выщелачивание медных концентратов, содержащих пирит (FeS_2), халькопирит (CuFeS_2), сфалерит (ZnS), а также мышьяк в виде теннантита ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), показало, что теннантит был более упорным к биовыщелачиванию по сравнению с халькопиритом и сфалеритом [8–10]. Реакторное биовыщелачивание не позволяло достичь высокой степени извлечения меди из исследуемых продуктов, а в остатках выщелачивания происходило увеличение содержания мышьяка и теннантита. Для увеличения эффективности извлечения меди исследовали возможность применения сульфидного щелочного выщелачивания [1, 2]. Было показано, что предварительная обработка растворами NaOH и Na_2S при температурах 80–90 °C позволяла разрушать теннантит и удалять мышьяк в жидкую фазу. При этом полученные твердые продукты, в которых теннантит трансформировался в смесь сульфидов CuS и Cu_2S , легче подвергались биовыщелачиванию, что приводило к увеличению степени извлечения меди.

В данной работе исследовали возможность переработки некондиционного медного концентрата, содержащего теннантит, с помощью окислительного выщелачивания растворами, содержащими ионы Fe^{3+} . Химическое выщелачивание может обеспечить более быстрое извлечение металлов по сравнению с исследованными ранее процессами биовыщелачивания [8–10]. Также исследовали возможность предобработки концентрата с помощью сульфидного выщелачивания для увеличения эффективности выщелачивания меди. Для получения выщелачивающих растворов с ионами Fe^{3+} применяли как сульфат железа (III) (ХЧ), так и пробу лежалых хвостов флотации.

Проба хвостов флотации содержала 29,5% Fe; 0,12% Cu и 0,25% Zn. Выщелачивание хвостов флотации проводили с помощью дистиллированной воды на первой стадии и 5%-й серной кислоты на второй стадии на бутылочном агитаторе при плотности пульпы (Т:Ж) 1:1 в течение 3 ч. Твердый остаток первой стадии выщелачивания использовали для выщелачивания на второй стадии, а продуктивный раствор, полученный на второй стадии, повторно использовали для выщелачивания твердого остатка, полученного на первой стадии. На первой стадии удалось достичь извлечения 22% Cu и 55% Zn. Продуктивный раствор содержал 16,5 г/л ионов Fe, 0,26 г/л Cu и 1,4 г/л Zn. После двукратного выщелачивания твердого остатка первой стадии выщелачивания 5%-й серной кислотой получили раствор, содержащий 9,2 г/л Fe^{3+} ; 2,8 г/л Fe^{2+} ; 0,13 г/л Cu и 0,23 г/л Zn. Концентрат содержал 27,4% Fe; 18,1% Cu; 6,2% Zn; 1,7% As. Сульфидное выщелачивание проводили при следующих условиях: концентрации реагентов – 3,5 М NaOH и 1,5 М Na_2S ; температура – 95 °С, Т:Ж = 1:5, время – 3 ч. Полученный кек сульфидного выщелачивания содержал 28,2% Fe; 17,8% Cu; 6,4% Zn; 0,2% As. Концентрат и кек его сульфидного выщелачивания подвергали окислительному выщелачиванию. Выщелачивание проводили в реакторе с верхнеприводной турбинной мешалкой (500 об/мин) и термостатированием. Исследования по влиянию параметров процесса на выщелачивание металлов из концентрата и кека проводили при времени пребывания 5 часов растворами с рН 1,05–1,15, начальной концентрацией ионов Fe^{3+} 5, 10 и 20 г/л при 50, 65, 80 и 90 °С при плотности пульпы 1 и 10%. В экспериментах при разной температуре (плотность пульпы 1%, 5 ч, 10 г/л Fe^{3+}) было установлено, что повышение температуры с 50 до 90 °С увеличивало извлечение как меди, так и цинка. При 50 °С из концентрата было извлечено 9% Cu и 54% Zn, а при 90 °С – 35% Cu и 87% Zn. Из кека при 50 °С было извлечено 33% Cu и 47% Zn, а при 90 °С – 55% Cu и 68% Zn. Повышение начальной концентрации ионов Fe^{3+} с 5 до 20 г/л (плотность пульпы 1%, 90 °С, 5 ч) не повлияло в значительной степени на извлечение металлов. Из концентрата при выщелачивании раствором с 5 г/л Fe^{3+} было извлечено 34 и 76% Cu и Zn, раствором с 10 г/л Fe^{3+} – 35 и 88% Cu и Zn, раствором с 20 г/л Fe^{3+} – 36 и 82% Cu и Zn. Из кека при выщелачивании раствором с 5 г/л Fe^{3+} было извлечено 65 и 78% Cu и Zn, раствором с 10 г/л Fe^{3+} – 56 и 68% Cu и Zn, раствором с 20 г/л Fe^{3+} – 56 и 78% Cu и Zn. Увеличение плотности пульпы до 10% (90 °С, 5 ч, 10 г/л Fe^{3+}) приводило к снижению степени извлечения металлов в 1,5–4 раза. Из концентрата было извлечено 12% Cu и 49% Zn, а из кека – 12% Cu и 47% Zn. Выщелачивание с использованием продуктивного раствора выщелачивания лежалых хвостов (плотность пульпы 1%, 90 °С, 5 ч) позволило извлечь из концентрата 29% Cu и 91% Zn, а из кека – 51% Cu и 55% Zn.

Таким образом, в данной работе было показано, что предварительное сульфидное выщелачивание продуктов обогащения, содержащих теннантит, повышает эффективность их дальнейшей гидрометаллургической переработки с целью извлечения меди. При этом для извлечения металлов из продуктов сульфидного выщелачивания могут быть использованы растворы, полученные при переработке техногенных отходов.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ, проект 18-29-24103.

Список литературы

1. Filippou D., St-Germain P., Grammatikopoulos T. Recovery of metal values from copper–arsenic minerals and other related resources // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2007. V. 28:4. P. 247–298.
2. Review of arsenic metallurgy: treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic // Hydrometallurgy. 2017. V. 174. P. 258–281.
3. Neale J., Seppälä J., Laukka A. et al. The MONDO minerals nickel sulfide bioleach project: from test work to early plant operation // Solid State Phenomena. 2017. V. 262. P. 28–32.
4. Грановская, Н. В., Наставкин А. В., Мещанинов Ф. В. Техногенные месторождения полезных ископаемых. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2013. 93 с.

5. Kondrat'eva T. F., Pivovarova T. A., Bulaev A. G., Melamud V. S., Muravyov M. I., Usolcev A. V., Vasil'ev E. A. Percolation bioleaching of copper, zinc and gold recovery from flotation tailings of the sulfide complex ores of the Ural region, Russia // Hydrometallurgy. 2012. V. 111–112. P. 82–86.
6. Bulaev A., Melamud V. Selective acid leaching of copper and zinc from old flotation tailings // Materials Science Forum. 2020. V. 989 MSF. P. 554–558.
7. Булаев А. Г., Нечаева А. В., Меламуд В. С., Елкина Ю. А., Бодуэн А. Я. Агитационное выщелачивание цветных металлов и золота из отходов обогащения полиметаллических руд // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы XXV Международной научно-технической конференции. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2020. С. 181–185.
8. Булаев А. Г., Меламуд В. С., Елкина Ю. А., Мельникова Е. А., Бодуэн А. Я. Выщелачивание мышьяксоодержащего медно-цинкового промпродукта // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: матер. конф. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2019. С. 159–163.
9. Artykova A. V., Melamud V. S., Boduen A. Y., Bulaev A. G. Possibility of Environment-Friendly Hydrometallurgical Treatment of Copper-Zinc Concentrate Containing Arsenic // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. V. 666 (3). P. 032062.
10. Булаев А. Г. Гидрометаллургическая переработка мышьяксоодержащих полиметаллических концентратов // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: труды научно-практической конференции. Институт металлургии УрО РАН, 2020. С. 254–256.

УДК 669.168. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.71.61.063

ОБРАЗОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ СПЛАВОВ

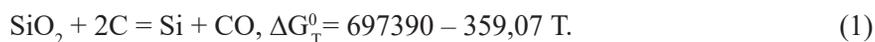
А. В. Сычев, О. В. Заякин, В. И. Жучков

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, ntm2000@mail.ru)

Одними из наиболее широко производимых и применяемых ферросплавов являются кремнистые сплавы, мировой объем производства которых составляет ~18% от общего объема выпускаемых ферросплавов. К кремнистым сплавам относятся ферросилиций, выплавляемый в электропечах (19–92% Si) и доменных печах (9–13% Si), и кристаллический кремний (96–99% Si), получаемый в электропечах.

Образование продуктов и отходов производства кремнистых ферросплавов определяют физико-химические процессы их выплавки.

Реакция восстановления кремния углеродом из кремнезема может быть представлена следующим образом [1, 4, 5]:



Реально процесс восстановления кремния из SiO_2 углеродом проходит через стадии образования промежуточных продуктов $\text{SiO}_{\text{конд.}}$, SiO_2 , SiC . Основными реакциями карботермического восстановления кремния являются:



При выплавке кремнистых ферросплавов образуются твердые и газообразные отходы. К твердым отходам относятся шлак, пыль газоочисток, отсеивы и мелочь шихтовых материалов (кварцита, углеродистых восстановителей), отходы футеровки ковшей и печей. К газообразным относятся CO_2 , CO , влага шихтовых материалов, летучие, SO_2 , NO_2 , взвешенные вещества. Количество твердых отходов составляет более 70% массы производимого ферросилиция.

Выплавка кремния и высококремнистого ферросилиция является беспшлаковым процессом, выход шлака из печи не превышает 3–5%. Шлаки представляют собой гетерогенную систему, состоящую

из силикатной фазы системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, включений SiC , корольков кремния или ферросилиция и мелких частиц углерода. В шлаках предположительно может содержаться монооксид кремния [1].

При кажущейся стабильности технологического процесса выплавки кремнистых сплавов даже при использовании одинаковых шихтовых материалов химический состав шлаков в течение нескольких суток может заметно изменяться [1]. В таблице приводится характерный состав печных шлаков ферросилиция [1].

Таблица

Химический состав образцов шлака ферросилиция

Содержание компонентов, масс. %							
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	SiC	C
46–56	25–35	17–22	0,9–1,2	0,12–0,24	3,2–7,0	8–13	2–5

Кратность образующегося шлака тем больше, чем больше кремния в ферросилиции из-за увеличения содержания карбида кремния и корольков сплава в шлаках.

Петрографические исследования печных шлаков ферросилиция показали, что их основу составляет стекло с дисперсными частицами SiC . Стекловидные минеральные образования представлены гелени-том $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, гексаалюминатом $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, шпинелью $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и диалюминатом кальция $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. В шлаке «бедного» ферросилиция ФС15 обнаружен сульфид CaS . Карбид кремния присутствует в шлаке в виде кубического $\beta\text{-SiC}$ и гексагонального $\alpha\text{-SiC}$.

В зависимости от составляющих шлака их можно использовать в качестве кислого флюса при выплавке стали и ферросплавов, раскислителя в сталеплавильном производстве и восстановителя в силикотермических процессах.

Для процесса восстановления кремния при производстве высококремнистых сплавов характерно образование монооксида кремния (реакции 2, 3, 5), часть которого формирует основной продукт, а часть возгоняется в верхних горизонтах ванны печи, окисляется до SiO_2 и поступает в систему газоочистки. Уловленная пыль представляет собой достаточно чистый высокодисперсный материал микрокремнезем (микросилика) с повышенным содержанием SiO_2 , а также углерод. Микросилика является товарным продуктом.

Комплексное исследование пыли производства кремния показало, что минеральные фазы представлены β -кристобаллитом, α -кварцем, карбидом SiC , алюмосиликатами $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, шпинелью $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и аморфным кремнием [1].

Фракционный состав сухой пыли [6], мкм: < 2,0 – 90,07%; 2÷2,36 – 1,01%; 2,36÷3,4 – 0,86; 3,4÷5,4 – 1,37; 5,4÷8,83 – 1,41%; 8,3÷15,3 – 2,66%; > 15 – 2%. В последнее время появилось много публикаций по использованию микрокремнезема в различных сферах производства.

Широкое применение микрокремнезем нашел при его добавке в бетоны [6]. Эти бетоны используются при сооружении мостов, буровых платформ, высотных зданий. Для удобства транспортировки микрокремнезем с насыпной плотностью 0,2 т/м³ уплотняют на специальных установках до 0,6 т/м³.

Авторами работы изучены свойства образцов шлаков и пыли производства ферросилиция марки ФС75. Истинная плотность шлака и пыли, определенная пикнометрическим методом, составляет 3,3 и 1,7 г/см³ соответственно, объемная плотность шлака 2,6 г/см³, пористость 0,2%.

Авторами [7] были установлены отличные вяжущие (пуццолановые) свойства кремнеземистой пыли, позволяющие увеличивать пластичность и водоустойчивость цемента. Отмечается возможность применения микрокремнезема как минерального наполнителя в композиционных материалах на основе каучуков, смол, а также в составе литейных холоднотвердеющих смесей [1].

Испытано применение кремнеземистой пыли для получения из нее окатышей, которые могут использоваться при плавке ферросилиция [1].

Среди новых направлений утилизации пыли отмечается возможность получения качественно новых свойств огнеупорных материалов на кальций-алюминатной связке, жидкого стекла, керамики, сорбентов, карбида и нитрида кремния, полировальных агентов и асфальтобетонов [8].

В работе [9] отмечается, что применение микросилики не получило в России широкого распространения, в то время как за рубежом она успешно применяется 45 лет. Введение микросилики в бетонную смесь, по мнению авторов, эффективно только в сочетании с нафталиновым суперпластификатором С-3. Эффект улучшения свойств бетона достигается за счет того, что частицы пыли имеют гладкую поверхность и сферическую форму, благодаря чему возникает эффект подшипников. При этом увели-

чиваются показатели прочности, морозо-, износо-, сульфатостойкости и химической стойкости, проницаемости при пониженном расходе цемента.

Таким образом, микрокремнезем и шлаки производства ферросилиция являются ценными техногенными отходами. Использование микрокремнезема позволяет снижать себестоимость материалов и улучшать качество продукции при изготовлении бетонных смесей, производстве керамических изделий. Шлаки ферросилиция могут успешно использоваться в составе раскислительных и рафинирующих смесей в сталеплавильном производстве, при этом шлаки богатых по кремнию марок ферросилиция применяются в шихте взамен кварцита при выплавке силикохрома и низших марок ферросилиция.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-24027.

Список литературы

1. Гасик М. И., Гасик М. М. Электротермия кремния. Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины. 2011. 487 с.
2. Жучков В. И., Леонтьев Л. И., Заякин О. В., Дашевский В. Я. Российские ферросплавы, производство, рудная база // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: тр. науч.-практ. конф. Екатеринбург: ООО «Альфа Принт», 2020. С. 50–53.
3. Боярко Г. Ю., Матвеев Б. Н. Материально-сырьевая база ферросплавов и особенности их производства в России // Черные металлы. 2020. № 1. С. 17–22.
4. Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов. М. Металлургия. 1988. 784 с.
5. Рябчиков И. В., Мизин В. Г., Андреев В. В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение. Челябинск, 2013. 295 с.
6. Павлов С. Ф., Снитко Ю. П., Плюхин С. Б. Отходы и выбросы при производстве ферросилиция // Электротехнология. 2001. № 4. С. 22–28.
7. Krause H., Pichocki E. / Chem. Warno – Gips. 1973. V. 28 (3). P. 88–91.
8. Виноградов С. В., Молчанов Б. В., Башкатов А. А., Суворов А. А. Перспективы использования пыли газоочисток производства ферросилиция // Сталь. 1989. № 4. С. 41–44.
9. Мункхтувшин Д., Балабанов В. Б., Пуценко К. Н. Опыт применения добавок микро- и наносилики из отходов кремниевоего производства в бетонных технологиях // Изв. вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2017. Т. 7, № 3. С. 107–115.

УДК 622.785.5. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.72.70.064

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОЛОШНИКОВОЙ ПЫЛИ В АГЛОМЕРАЦИОННОЙ ШИХТЕ

Т. В. Деткова¹, А. А. Елисеев²

(1 – ПАО «Северсталь», г. Череповец, Вологодская область, Россия, tvdetkova@severstal.com;

2 – ПАО «Северсталь», г. Череповец, Вологодская область, Россия, aaeliseev@severstal.com)

Колошниковая пыль используется в агломерационной шихте давно, поэтому кажется, что оснований для проведения исследований этого направления нет. Однако развитие цифровизации технологических процессов и широкое использование методов математического моделирования для прогноза объемов производства окускованного сырья, точное планирование, соблюдение технологически обоснованных балансов оборотных продуктов и подобные задачи в настоящее время показали недостаточность экспериментальных данных по влиянию расхода колошниковой пыли на показатели процесса и качество продукта – железорудного агломерата. Результаты проведенных ранее исследований для других сырьевых условий не дают однозначный ответ на возникшие вопросы [1, 2].

Периодически к решению этого вопроса подходили на разных предприятиях, так как и изменение доли оборотных продуктов, и снижение экологической нагрузки на окружающую среду при использовании вторичного сырья всегда было в фокусе внимания агломератчиков [3].

В 2021 году на площадке Череповецкого металлургического комбината ПАО «Северсталь» с пуском доменной печи №3 изменились объемы образования оборотных продуктов в цепочке «домна – аглофабрика». С вводом в эксплуатацию нового агрегата увеличилось количество колошниковой пыли, к тому же новые, современные установки очистки и доменного газа, и воздуха систем аспирации дополнительно увеличили ее приход на аглофабрику. Использование отработанных годами технологических приемов с постоянным расходом колошниковой пыли уже не давало удовлетворительного эффекта ни по производительности, ни по качеству агломерата. Кроме того, корректировки расходов, например, коксовой мелочи на спекание для обеспечения качества, приводили к отклонениям от плановых нормируемых расходов сырьевых ресурсов. Как объяснение причин таких отклонений, так и понимание необходимых корректировок в технологии, коэффициентов замены и определение перспектив спеканий аглошихт с варьируемым расходом колошниковой пыли легли в основу выполненных исследований.

На базе Центра исследования сырья (ЦИС) была проведена исследовательская работа по определению технологических особенностей использования колошниковой пыли в агломерационной шихте.

Планом проведения эксперимента предусматривалось спекание базового варианта без использования колошниковой пыли и с расчетным значением массовой доли углерода в шихте Сш – 3,40%. Добавка пыли в шихту осуществлена при удельных расходах от 20 до 50 кг/т агломерата. При этом рассмотрено несколько вариантов степени замены коксовой мелочи 0,3–0,4 и 0,2. Соответственно, максимальное расчетное значение содержания углерода в шихте составило 3,64%.

Расчетное содержание массовой доли углерода в колошниковой пыли составило 36,5%. При прямом замещении углерода твердого топлива углеродом колошниковой пыли на каждый 1 кг/т снижение расхода коксовой мелочи составляло 0,45 кг/т. Следует отметить, что обычно это значение – 0,3 кг/т.

При вводе коксовой пыли 20 кг/т снижение удельного расхода коксовой мелочи составило 8,91 кг/т (с 61,9 до 53,0 кг/т). Отмечены следующие изменения показателей процесса спекания и качественных характеристик агломерата:

- вертикальная скорость спекания возросла на 3,6% отн.;
- выход годного агломерата (более 5 мм) из спека после стабилизации в барабане снизился с 83,5 до 81,0%, что сопровождалось понижением массовой доли FeO в агломерате с 13,2 до 11,1%, холодная прочность агломерата не снизилась.

Вариант расхода колошниковой пыли 25 кг/т опробован при базовом значении массовой доли углерода в шихте 3,4% (расчет) и при увеличенном – 3,64%. Коэффициент замены коксовой мелочи пылью при этом составил 0,40 и 0,23. Значение вертикальной скорости спекания, рассчитанное с учетом продолжительности охлаждения аглоспека в чаше, для варианта замены с коэффициентом 0,4 практически не отличалось от базового. При сниженном коэффициенте прирост скорости спекания составил 5,1% отн. Данный прирост получен за счет снижения продолжительности охлаждения спека, судя по изменению температуры отходящего газа в коллекторе аглоустановки.

Выход годного агломерата из спека после стабилизации в барабане для обоих вариантов ввода колошниковой пыли с расходом 25 кг/т практически не отличался от базового уровня. Следовательно, негативных изменений удельной производительности агломерационной установки по годному также не получено, что подтверждается опытом использования колошниковой пыли в аглошихте агломерационных фабрик.

Показатель холодной прочности по ГОСТ 15137-77 при вводе колошниковой пыли 25 кг/т незначительно снизился в сравнении с базовым значением и при коэффициенте замены 0,40 составил 70,7%, а для 0,23 – 69,0%. При этом коэффициент истираемости снизился с 5,3% в базовом варианте до 5,0% для коэффициента замены 0,40 и до 4,7% – для 0,23.

При вводе в шихту колошниковой пыли 35 кг/т в условиях сохранения расчетного базового уровня массовой доли углерода в шихте 3,4% коэффициент замены агло топлива пылью составил 0,36. Вертикальная скорость спекания не снизилась, напротив, прирост показателя в сравнении с базовым уровнем составил 7,4% отн. Однако выход годного агломерата (бункерного, более 5 мм) из спека снизился с 83,5 до 78,8%. Прогнозируемый суммарный выход оборотных продуктов фракции менее 5 мм составил 38,1%, что выше базового значения на 3,7%. В связи с этим удельная производительность агломерационной установки по годному продукту практически не отличалась от базового уровня. Показатель холодной прочности агломерата по ГОСТ 15137-77 снизился с 72,6 до 70,9%. При этом уровень массовой доли FeO в агломерате соответствовал базовому и составил 13,1%. Существенно возрос выход фракции менее 10 мм после стабилизации аглоспека в барабане – с 35,0% для базового варианта до 42,2%.

Увеличение расчетного значения массовой доли углерода в шихте с 3,40 до 3,64% соответствовало корректировке коэффициента замены коксовой мелочи колошниковой пылью с 0,36 до 0,23. Удельный расход коксовой мелочи в результате был увеличен с 49,3 до 53,9 кг/т. Сохранился высокий уровень скорости спекания – на 9,7% отн. выше базового значения. Выход годного (бункерного) агломерата из спека после стабилизации в барабане составил 78,9%, т.е. практически не изменился, несмотря на увеличение расхода топлива, сопровождающееся увеличением массовой доли FeO в агломерате с 13,1 до 14,1%. Удельная производительность установки по годному также мало отличалась от базового варианта и варианта с расходом пыли 35 кг/т с массовой долей углерода в шихте 3,40% (по расчету).

При расходе пыли 50 кг/т выполнено спекание с компенсацией снижения доли FeO путем корректировки расхода коксовой мелочи (увеличение на 5 кг/т, расчетное значение массовой доли углерода в шихте увеличено с 3,4 до 3,64%) из расчета 3 кг/т на 1% FeO. Уровень FeO до базового значения не поднялся. Показатели процесса получены на уровне варианта с расходом колошниковой пыли 20 кг/т, т.е. вполне приемлемые. Скорректированный коэффициент замены составил 0,34 кг коксовой мелочи на 1 кг пыли.

С целью получения агломерата без использования коксовой мелочи в качестве топливной составляющей опробован вариант с полной ее заменой колошниковой пылью. Для расчетной массовой доли углерода в шихте 3,40% расход колошниковой пыли составил 140 кг/т, однако качественного агломерата практически не было получено. Выход годного составил 57,6%, а холодная прочность по ГОСТ 15137–77 данного продукта была 33,4%.

По результатам полученных данных по серии спеканий с заменой коксовой мелочи колошниковой пылью установлено влияние на основные показатели процесса спекания (рис. 1–6).

На рисунке 1 представлено влияние повышения удельного расхода колошниковой пыли на выход годного агломерата из спека после стабилизирующих нагрузок в специальном вращающемся барабане.

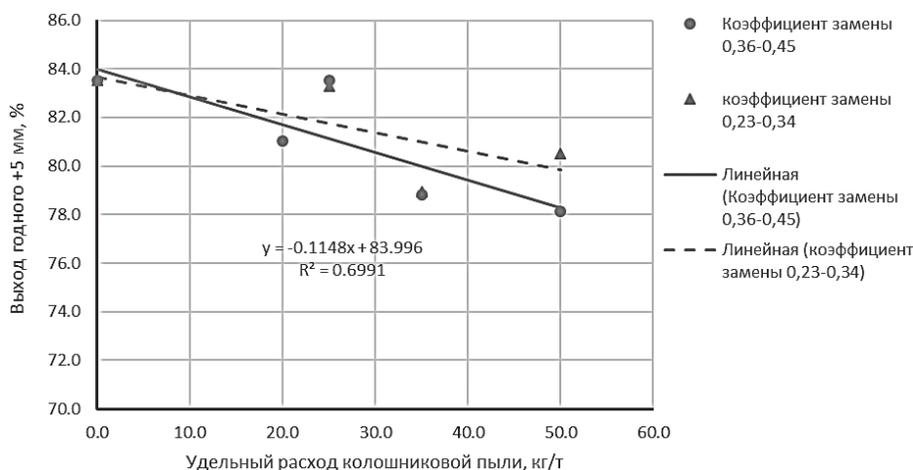


Рис. 1. Влияние ввода колошниковой пыли в шихту на выход годного (бункерного, более 5 мм) агломерата из спека после стабилизации в барабане

Из рисунка видно, что в целом повышение расхода колошниковой пыли способствовало снижению выхода годного агломерата из спека как при обычном, так и при пониженном уровне коэффициента замены коксовой мелочи.

В среднем повышение расхода колошниковой пыли на каждый 1 кг/т в интервале от 0 до 50 кг/т при сохранении расчетного значения массовой доли углерода в шихте 3,40% привело к снижению выхода фракции более 5 мм после стабилизации на 0,12% отн.

При увеличенном содержании углерода в шихте 3,64%, что соответствует коэффициенту замены коксовой мелочи колошниковой пыли 0,23–0,34, увеличение расхода на каждый 1 кг понижало выход годного в среднем на 0,07%.

Наиболее значительное снижение выхода годного агломерата из спека было отмечено при повышении удельного расхода колошниковой пыли свыше 20 кг/т. Частичная компенсация снижения показателя при расходах пыли 20–35 кг/т может быть получена при корректировке коэффициента замены коксовой мелочи от технологического уровня 0,3 до 0,2.

На рисунке 2 представлены данные о влиянии повышения удельного расхода колошниковой пыли на вертикальную скорость спекания.

Повышение расхода колошниковой пыли в целом не привело к снижению вертикальной скорости процесса спекания. Повышению показателя в интервале расходов 20–35 кг/т способствовало снижение насыпной плотности шихты и усадки спекаемого слоя.

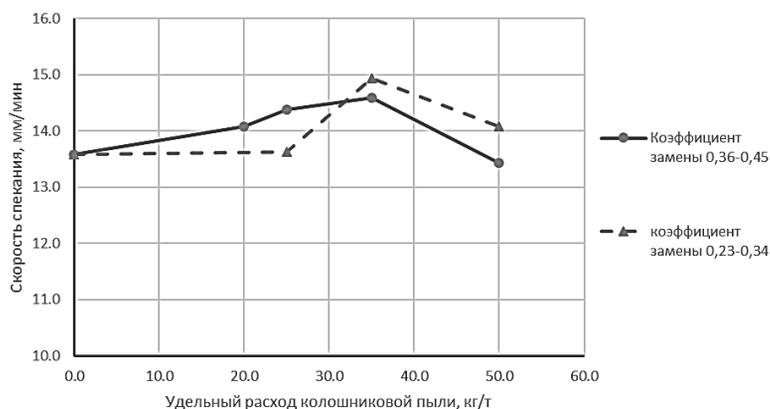


Рис. 2. Влияние ввода колошниковой пыли в шихту на вертикальную скорость процесса спекания

На рисунке 3 представлено влияние колошниковой пыли на удельную производительность агломерационной установки по годному (бункерному, более 5 мм).

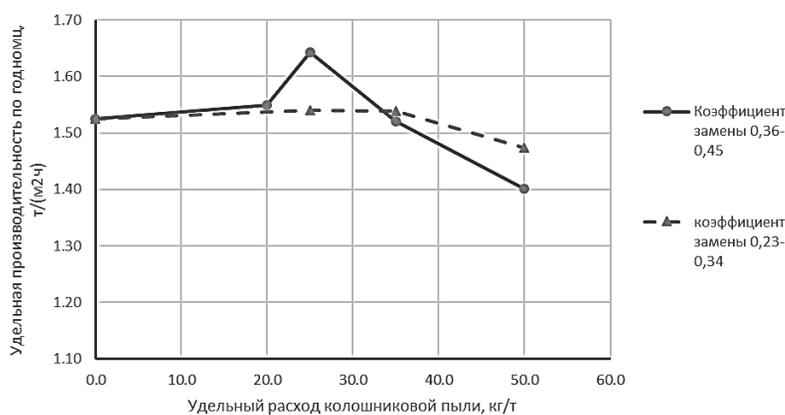


Рис. 3. Влияние ввода в шихту колошниковой пыли на удельную производительность аглоустановки по годному (бункерному, более 5 мм) агломерату

Ввод колошниковой пыли до 35 кг/т не привел к снижению производительности агломерационной установки как при коэффициенте замены коксовой мелочи 0,36–0,45 (при расчетной массовой доле углерода в шихте 3,4%), так и при коэффициенте 0,23–0,34 (при Сш = 3,64%). Значение показателя для всего диапазона расхода колошниковой пыли находилось на базовом уровне.

Повышение расхода пыли до 50 кг/т привело к снижению производительности в сравнении с базовым вариантом для массовой доли углерода в шихте 3,40% – на 8,2% отн., а для 3,64% – 3,4% отн.

Согласно представленным на рисунке 4 данным, увеличение удельного расхода колошниковой пыли способствовало росту выхода оборотных продуктов в процессе стабилизации аглоспека как для вариантов спекания с массовой долей углерода в шихте 3,40%, так и 3,64%.

Средний прирост выхода фракции менее 5 мм на каждый 1 кг/т колошниковой пыли в шихте при коэффициенте замены коксовой мелочи 0,36–0,45 составил 0,09% абс., а для коэффициента 0,23–0,34 – 0,06% абс. То есть снижение коэффициента замены коксовой мелочи колошниковой пылью способствует частичной компенсации повышения выхода оборотных продуктов при механической обработке аглоспека. Увеличение удельного расхода пыли свыше 20–25 кг/т приводит к значительному повышению прогнозируемого показателя по выходу оборотных продуктов фракции менее 5 мм при полной стабилизации аглоспека. При расходе колошниковой пыли 35 кг/т прирост составил практически 2,5%.

Данный факт свидетельствует об аналогичном повышении массовой доли возврата в шихте либо мелочи в скиповом агломерате на соответствующую величину.

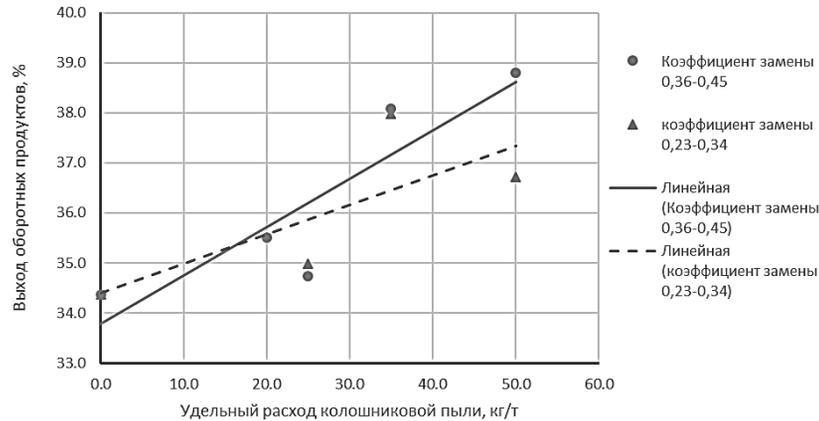


Рис. 4. Влияние ввода в шихту колошниковой пыли на выход оборотных продуктов при полной стабилизации спека

При повышении удельного расхода колошниковой пыли свыше 35 кг/т наблюдалась тенденция к понижению массовой доли FeO в агломерате с 13–14% до 11%, что было характерно для обоих рассмотренных уровней коэффициента замены коксовой мелочи (рис. 5).

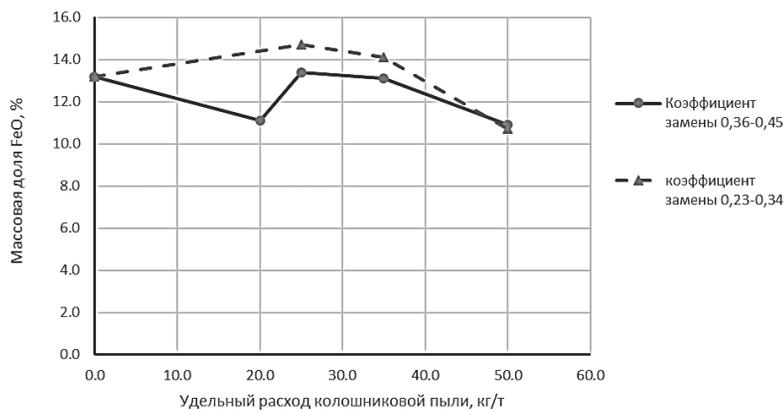


Рис. 5. Изменение массовой доли FeO в агломерате при вводе в шихту колошниковой пыли

Исследования микроструктур подтвердили отмеченные изменения качественных характеристик агломерата (рис. 6).

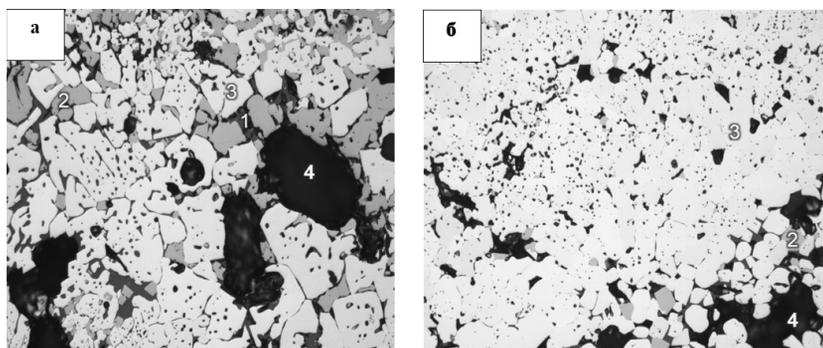


Рис. 6. Структура исследованных агломератов:
а – при расходе колошниковой пыли 25 кг/т; **б** – при расходе колошниковой пыли 140 кг/т
 (1 – стеклофаза; 2 – магнетит; 3 – гематит; 4 – пора. Свет отраженный, $\times 200$)

Во всех исследуемых агломератах преобладающей фазой является магнетит, находящийся в силикатной связке, также связкой служат пластинчатые ферриты кальция. Количество их незначительное.

При расходе колошниковой пыли 25 и 35 кг/т в структуре агломерата визуально определяется магнетит в виде глобулярных скоплений, что свидетельствует о локальном перегреве шихты. Эти зерна магнетита образуются в момент охлаждения высокожелезистого силикатного расплава. Также отмечено присутствие частично зерен магнетита округлой неправильной формы – остаточный магнетит, имеющий структуру, аналогичную структуре спекаемой руды. Пористость увеличивается на 0,8% абс. и 2,4% абс. соответственно, относительно базового спекания. Кроме того, для структуры всех агломератов характерно наличие гематита, образованного в процессе охлаждения, по вновь сформированным зернам магнетита (рис. 6, а).

При полной замене коксовой мелочи в агломерате отмечены следующие изменения. Во-первых, содержание гематита увеличилось на 12,2% абс. (рис. 6, б). Во-вторых, снизилось количество пор округлого сечения, которые обычно образуются при прохождении газа через расплав. Данные факторы объясняют отмеченное ранее существенное снижение прочности агломерата.

Таким образом, увеличение удельного расхода колошниковой пыли до 20–25 кг/т не влечет за собой значимых негативных изменений показателей процесса спекания и качественных характеристик агломерата как при сохранении рекомендуемого технологией коэффициента замены коксовой мелочи 0,3, так и в случае его снижения до 0,2.

Повышение расхода до 35 кг/т и выше способствовало увеличению выхода оборотных продуктов при стабилизации аглоспека в среднем на 2,5%. Вместе с этим отмечена и тенденция повышения массовой доли фракции 5–10 мм после стабилизации аглоспека с 16,8 до 21,2%.

Полученные закономерности использованы для корректировки технологических режимов работы агломерационных фабрик ЧерМК при изменении расхода колошниковой пыли в агломерационную шихту.

Список литературы

1. Крижевский А. З. и др. Улучшение качества агломерата при повышенном содержании в шихте железосодержащих отходов // Черная металлургия. 1988. №8. С. 45–46.
2. Юсупов Р. Б. и др. Влияние технологических параметров аглопроцесса на производительность агломашин и качество агломерата // Металлург. 2003. № 12. С. 28–30.
3. Деткова Т. В., Елисеев А. А., Ишов А. М. Основные направления ресурсосбережения при производстве агломерата на ЧерМК // Научно-технический прогресс в черной металлургии: материалы I Международной научно-технической конференции (2–4 октября 2013 г.). Череповец: ФГБОУ ВПО «Череповецкий государственный университет», 2013. С. 76–81.

УДК 669.168. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.28.18.065

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСНОВНОСТИ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ

О. В. Заякин¹, И. Н. Кель¹, В. И. Жучков¹, Д. С. Ренёв¹, Н. А. Пермяков^{1, 2}

(1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, dunnington@mail.ru;

2 – Институт новых материалов и технологий УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)

В России ниобийсодержащие ферросплавы получают в основном методом алюминотермического восстановления из высокосортных концентратов, производство которых основано на сложной химической технологии обогащения, сопряжено с большими трудозатратами и образованием опасных техногенных отходов. Одним из способов снижения нагрузки на экологическую обстановку является разработка современных способов переработки отечественного бедного сырья из черновых концентратов с последующей выплавкой комплексных ферросплавов с ниобием в рудовосстановительных электропечах. При использовании таких плавильных агрегатов большое влияние на степень извлечения металлов и равномерный сход шихты оказывают физико-химические характеристики рудных материалов, в том числе температура начала, конца и интервал размягчения (соответственно $t_{\text{нр}}$, $t_{\text{кр}}$ и Δt). На основе изучения этих величин рудные материалы разделяют на легковосстановимые – с высокими температу-

рами начала размягчения и узким Δt и трудновосстановимые – с низким $t_{\text{пр}}$ и широким Δt . Это приводит к тому, что первичный шлак при плавке легковосстановимых руд образуется в нижних горизонтах печи с высокой температурой, а при использовании трудновосстановимой руды – в верхних горизонтах электропечи, ухудшая газопроницаемость шихты [1]. Таким образом, знание данных величин позволит прогнозировать и осуществлять оптимизацию технологического процесса.

Изучению $t_{\text{пр}}$, $t_{\text{кр}}$ и Δt посвящено множество отечественных и зарубежных работ. В них исследованы как железные [2–4], так и рудные материалы ферросплавного производства [1, 5, 6]. Однако в литературе нет данных о $t_{\text{пр}}$, $t_{\text{кр}}$ и Δt для ниобиевых руд и концентратов. В связи с этим нами были проведены эксперименты, направленные на изучение влияния основности на $t_{\text{пр}}$, $t_{\text{кр}}$ и Δt ниобийсодержащих концентратов.

Методика эксперимента была следующей: предварительно подготовленный оксидный материал крупностью 3–5 мм отбирали методом квартования в соответствии с ГОСТ 26136-84. После этого образцы в корундовых тиглях помещали в электропечь сопротивления и нагревали до 700 °С, далее скорость нагрева составляла 10 °С/мин, что соответствует условиям плавки в рудовосстановительной печи.

За температуру начала размягчения принимали температуру, при которой шток погружался в пробу на 1%, а за температуру конца размягчения – температуру, при которой заглубление штока в материал составляло 40% от начальной высоты слоя пробы в соответствии с ГОСТ 26517-85.

Химический состав исследуемых образцов приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав ниобийсодержащих концентратов

№ образца	Химический состав, масс. %					Основность
	SiO ₂	CaO	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃	
1	37,82	22,40	28,84	4,87	6,06	0,59
2	29,39	36,78	25,75	4,66	3,42	1,25
3	20,42	42,84	29,79	4,31	2,64	2,10

На рисунке и в таблице 2 представлены температурные зависимости кривых размягчения и их значения.

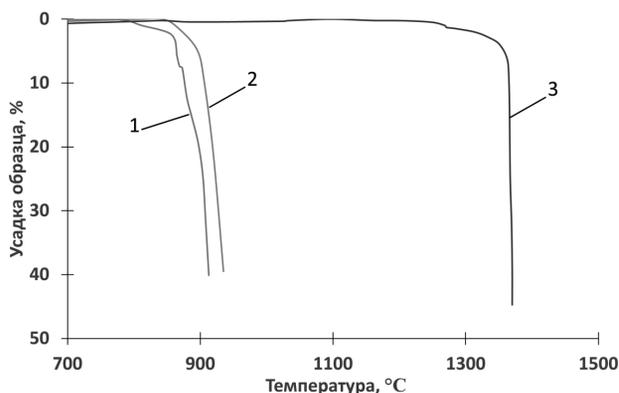


Рис. Зависимость усадки образцов от температуры. Номера кривых соответствуют номерам материалов в таблице 1

Наименьшую температуру начала размягчения (839 °С) имеет образец №1, основность которого составляет 0,6. Анализ имеющихся практических и литературных данных о химическом и фазовом составе образцов позволил предположить, что основное влияние на размягчение оказывают соединения оксидов кальция, кремния и ниобия. Их сумма в образцах около 90%. Согласно диаграммам состояния [7–10], в исследуемых температурных диапазонах образуется ряд силикатных соединений на базе CaSiO₃+SiO₂, испытывающих ряд превращений при 870 °С. Это подтверждается характерным перегибом кривой при 862 °С и ускорением усадки при росте температуры. Присутствие оксида ниобия способствует увеличению температуры за счет образования соединений CaNb₂O₆, имеющих температуру перехода 1373 °С [8]. Температурный интервал размягчения этого образца составляет 79 °С, что может позитивно сказаться на процессе плавки.

Температура начала, конца и интервал размягчения ниобиевых концентратов

№ образца	Температура начала размягчения, °С	Температура конца размягчения, °С	Температурный интервал размягчения, °С
1	839	918	79
2	862	935	73
3	1268	1370	102

Увеличение основности до 1,25 (образец 2) не оказывает существенного влияния на $t_{\text{нр}}$, $t_{\text{кр}}$ и Δt . Снижение концентрации кремния и увеличение кальция приводит к образованию большего количества CaNb_2O_6 и, как следствие, к росту $t_{\text{нр}}$. В данном случае происходит два фазовых превращения при 845 и 900 °С. Первое может относиться к диссоциации CaNb_2O_6 . Помимо этого, возможно образование соединения $10\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$, имеющего температуру плавления около 1350 °С [10]. Все эти факторы способствуют некоторому увеличению $t_{\text{нр}}$ и $t_{\text{кр}}$. Важно отметить, что данный образец имеет самый узкий Δt (73 °С).

Низкие значения температур конца и начала размягчения образцов 1 и 2 (табл. 1) могут привести к снижению температуры в рабочем пространстве рудовосстановительной печи, вследствие чего возможно увеличение гарнисажа и снижение температуры оксидного и металлического расплавов.

Самые высокие температуры и широкий интервал размягчения (102 °С) имеет образец №3. По-видимому, это связано с самой высокой концентрацией оксида кальция и, как следствие, преобладанием соединений на его основе (CaNb_2O_6 , CaSiO_3). Быстрое размягчение может быть связано с диссоциацией описанных выше оксидов и образованием жидкой фазы.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Ниобийсодержащие концентраты с низкой основностью (0,59–1,25 ед.) относятся к классу трудновосстановимых материалов, поскольку значения их температур начала и конца размягчения низкие и составляют 839 и 918, 862 и 935 °С соответственно.

2. Для процесса производства ферросплавов концентрат с повышенной основностью (2,1 ед.) имеет самые благоприятные значения температур размягчения (1268, 1370 °С), которые определяют рабочую температуру в реакционных зонах рудовосстановительных электропечей и полноту восстановления элементов, температурный интервал данного материала имеет приемлемые значения и составляет 102 °С.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00252, <https://rscf.ru/project/21-19-00252>.

Список литературы

- Жучков В. И. Жданов А. Б., Заякин О. В. Исследование температур размягчения марганцевого сырья // Расплавы. 2006. №3. С. 29–32.
- Baniasadi Mehdi, Peters Bernhard, Pierret Jean-Christophe, Vanderheyden Bernard, Anseau Olivier. Experimental and numerical investigation into the softening Behavior of a packed bed of iron ore pellets // Powder Technology. 2018. Vol. 339. P. 863–871.
- Yanan Lu, Shengli Wu, Binbin Du, Heng Zhou. Increasing the softening as well as melting behaviors for iron ore materials with in the blast furnace cohesive zone through the high-temperature interactivity // ISIJ International. 2020. Vol. 60. №7. P. 1461–1468.
- Цылев Л. М. Восстановление и шлакообразование в доменном процессе. М.: Наука, 1969. 158 с.
- Zhuniskaliyev T., Nurumgaliyev A., Zayakin O. etc. Investigation and comparison of the softening temperature of manganese ores used for the production of complex ligatures based on Fe – Si – Mn – Al // Metalurgija. 2020. Vol. 59. №4. P. 449–592.
- Zhuchkov V. I., Zayakin O. V., Leont'ev L. I. etc. Main Trends in the Processing of Poor Chrome Ore Raw Materials // Russian Metallurgy (Metally). 2008. №8. P. 709–712.
- Liu, Chengjun Jiyu Qiu, Zhengyue Liu, Deying Zhu, Yeguang Wang. Phase equilibria in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3$ at 1473K with $p\text{O}_2=10^{-15.47}\text{atm}$ // Ceramics International. 2020. Vol. 46. Iss. 6. P. 7711–7718.
- Атлас шлаков: справ. изд. / пер. с нем. М.: Металлургия, 1985. 208 с.
- Pilarek Bożena, Pelczarska Aleksandra J., Szczygieł Irena. Phase equilibria in the $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ system up to 1600 °C: New experimental results // Ceramics International. 2019. Vol. 45. Iss. 2. Part A. P. 1562–1568.
- Jongejan A., Wilkins A. L. Liquidus determinations in the 25% SiO_2 plane of the quaternary system $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Journal of the Less Common Metals. 1972. Vol. 29 (4). P. 349–360.

Для удаления серы применяют две технологии:

1. Десульфурация чугуна содой, сопровождающаяся обширными пылегазовыми выбросами.
2. Удаление серы основными шлаками в кислых индукционных печах [2, 4].

Выводы. В настоящее время сложилась критическая ситуация по обеспечению качественными шихтовыми материалами литейного производства Сибирского региона. Для насыщения литейных и машиностроительных предприятий шихтой необходимо применять ресурсосберегающие технологии выплавки и внепечной обработки чугуна.

Список литературы

1. Цепелев В. С., Селянин И. Ф., Лубяной Д. А. и др. Термовременная обработка расплава чугуна // Сталь. 1995. №5. С. 42–45.
2. О технологии удаления серы в кислых индукционных печах / Лубяной Д. А., Фомкин С. А., Кухаренко А. В., Лубяной Д. Д., Маркидонов А. В., Соина-Кутищева Ю. Н. // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75, № 6. С. 689–695.
3. Лубяной Д. А., Нейгебауэр Г. О., Цымбал В. П., Дробышев А. Н. Поведение азота при плавке чугуна с кислой футеровкой // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 1991. №2. С. 76–80.
4. Лубяной Д. А., Кустов Б. А., Новиков Н. И. и др. Эффективность современных способов повышения качества изделий из чугуна и развитие металлургических и машиностроительных предприятий в условиях конкуренции. Новосибирск: ИЭ-ОПП СО РАН, 2004. 131 с.
5. Лубяной Д. А. Применение резонансно-пульсирующего рафинирования для повышения качества изделий из чугуна // Литейщик России. 2004. № 7. С. 30–32.
6. Лубяной Д. А., Переходов В. Г., Фойгт Д. Б., Буймов Д. В. Опыт применения резонансно-пульсирующего рафинирования в АО «ЕВРАЗ ЗСМК» // Черные металлы. 2019. № 6. С. 31–33.
7. Лубяной Д. А., Толстикова Ю. А., Маркидонов А. В. и др. Научные и технологические основы внепечной обработки методом резонансно-пульсирующего рафинирования // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63, № 3–4. С. 218–224.
8. Лубяной Д. А., Мамедов Р. О., Переходов В. Г. и др. Применение резонансно-пульсирующего рафинирования для повышения качества изделий из чугуна и стали // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2018. № 2. С. 13–18.
9. Андреев В. В., Лубяной Д. А., Самсонов Ю. Н. и др. Разработка технологии внепечной обработки доменного чугуна для изготовления сменного металлургического оборудования с повышенной эксплуатационной стойкостью // Металлург. 2014. № 6. С. 86–88.
10. Valeev D., Zinoveev D., Kondratiev A. et al. Reductive smelting of neutralized red mud for iron recovery and produced pig iron for heat-resistant castings // Metals. 2020. Vol. 10. Art. 32.

УДК 669.054:669.27/29+782. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.41.80.067

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИЛИКОТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОСПЛАВОВ ИЗ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

*О. В. Заякин¹, Л. Ю. Михайлова¹, А. Г. Уполовникова¹, А. В. Сычев¹, А. А. Ардышев^{1,2}
(1 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, zferro@mail.ru; 2 – Институт новых материалов и технологий УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)*

Применение ниобия в последние десятилетия в России и во всем мире резко увеличилось. Около 90% ниобия в виде ферросплавов (феррониобий 60–65% Nb) потребляется сталелитейной промышленностью для легирования и производства конструкционных высокопрочных и легких сталей, жаропрочных и жаростойких, сверхпроводниковых сплавов. В качестве легирующей добавки ниобий заменяет более дорогие и более токсичные элементы [1–5].

Ниобий относится к группе редких металлов и в природе связан с редкоземельными элементами (РЗМ), входя в состав комплексных соединений в виде оксида [6]. Большинство отечественных ниобиевых руд характеризуется высоким содержанием фосфора, в связи с чем при обогащении этих материалов получают черновые концентраты, содержащие 15–50% Nb₂O₅ и до 10–15% P [7]. В связи с этим схемы обогащения таких рудных материалов содержат несколько стадий, включая дефосфорацию. Многостадийность процесса обогащения оказывает негативное воздействие на экологическую обстановку [8], удорожает продукт и снижает степень извлечения ниобия. В настоящее время в России

используется метод хлорирования, он требует совершенной технологии и высокой культуры производства, поскольку хлор и его летучие соединения очень токсичны и химически агрессивны. Также существуют щелочные и кислотные способы разложения рудных концентратов [3, 4].

В ИМЕТ УрО РАН рассматривается возможность получения комплексных ниобийсодержащих ферросплавов непосредственно из черновых концентратов.

В работе выполнен термодинамический анализ возможности получения комплексного ниобиевого ферросплава силикотермическим способом, с учетом процесса дефосфорации, методом возгонки фосфора. В промышленности возгонка фосфора из минерального сырья широко применяется при получении желтого фосфора в герметичных рудовосстановительных электропечах. Пары фосфора отводятся из рабочего пространства печи, конденсируются в специальной ловушке и образуют желтый (белый) фосфор. Предлагаемый способ позволяет существенно сократить химический передел для обогащения концентратов и исключает использование больших объемов химических реагентов и воды, тем самым способствуя улучшению экологической обстановки.

Экспериментальная часть. Термодинамическое моделирование (ТДМ) проведено с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.0, позволяющего производить расчеты равновесных составов и количеств образующихся продуктов по алгоритму минимизации энергии Гиббса на основе представлений о металлургических расплавах как об идеальных растворах [9, 10]. За основу для формирования исходных систем при ТДМ приняты сведения о фазовых составах ниобиевых концентратов, отличающихся соотношением Nb_2O_5/P_2O_5 , получение которых возможно из отечественных руд Белозиминского месторождения. Составы исходных концентратов представлены в таблице. Моделирование проведено при температуре 1500–1700 °С при давлении газовой фазы 0,1 МПа. Фазовый состав исходной системы рассчитан на 100 кг ниобиевого концентрата и 18 кг (для состава №1) и 20 кг (для состава №2) кремния из расчета 100% восстановления Nb, Fe, P, Ti из оксидов по стехиометрии.

Таблица

Химический состав ниобиевого концентрата

№	Nb_2O_5	P_2O_5	SiO_2	CaO	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO
1	45	2	15	23	2	9	3	1
2	14	13	13	25	2	3	29	1

Результаты исследования и их обсуждение. Результаты ТДМ представлены на рисунке 1. Показано, что при введении кремния в количестве, стехиометрически необходимом для восстановления целевых металлов и фосфора из оксидов, не происходит полного восстановления Nb и Ti из-за образования в сплаве прочных силицидов ниобия, при этом железо полностью восстанавливается (рис. 1). При увеличении кремния до 130% ниобий переходит в металлическую фазу на 98,5 и 97% соответственно для образцов №1 и №2. При дальнейшем увеличении количества восстановителя степень извлечения ниобия стремится к 100%. Избыток кремния до 250% позволяет повысить степень извлечения титана до 86–88%.

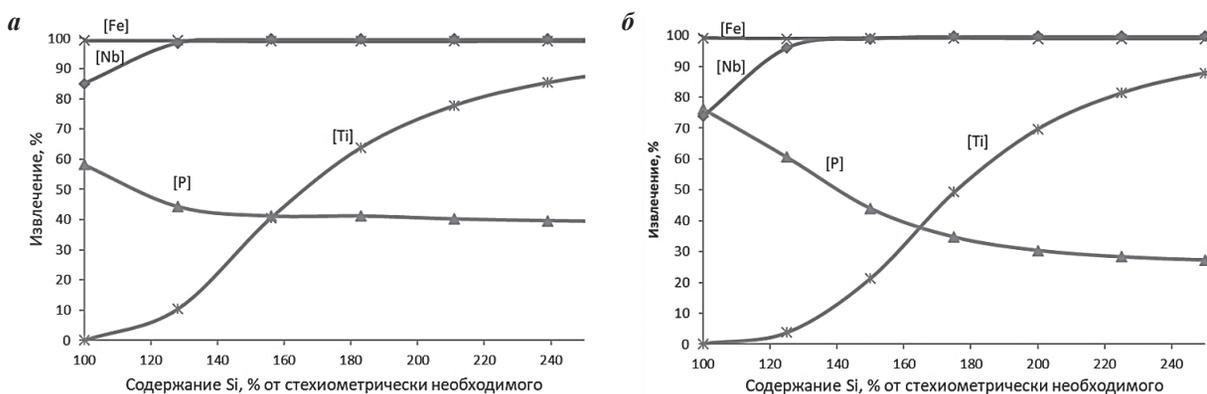


Рис. 1. Зависимость извлечения Nb, Fe, P, Ti в сплав от содержания кремния при 1600 °С:
а – ниобиевый концентрат состава №1; б – ниобиевый концентрат состава №2 (табл.)

С повышением количества введенного кремния в систему извлечение фосфора в сплав снижается за счет его возгонки в газовую фазу. Для состава №1 максимальная степень возгонки фосфора дости-

гается при 156% кремния и составляет 52%, 59% и 65% для температуры 1500, 1600 и 1700 °С соответственно (рис. 2, а). При дальнейшем увеличении содержания восстановителя степень возгонки увеличивается незначительно (не более 1%). Для состава №2 максимальная степень возгонки фосфора достигается только при 250% кремния и составляет 67, 73 и 78% для температур 1500, 1600 и 1700 °С соответственно (рис. 2, б).

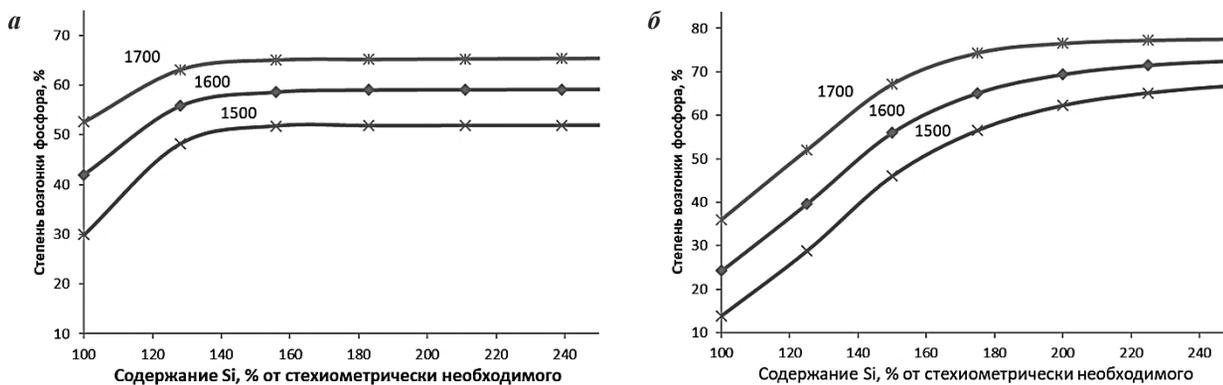


Рис. 2. Зависимость степени возгонки фосфора от содержания кремния и температуры: а – ниобиевый концентрат состава № 1; б – ниобиевый концентрат состава № 2 (табл.)

На рис. 3 представлен состав образующейся металлической фазы в зависимости от количества восстановителя. При стехиометрическом количестве кремния, введенного в систему, формируемая металлическая фаза для состава концентрата № 1 будет содержать, %: 79 Nb, 7,0 Si, 6,0 Fe, 1,2 P, 0,02 Ti. При избытке восстановителя 240% металлическая фаза будет содержать, %: 49 Nb, 45 Si, 3,0 Fe, 0,4 P, 7,0 Ti. Для состава концентрата № 2 металлическая фаза при стехиометрическом количестве кремния будет содержать, %: 24 Nb, 7 Si, 59 Fe, 12 P, 0,01 Ti, а при избытке кремния 240%, %: 15 Nb, 49 Si, 31 Fe, 2,4 P, 2,5 Ti. Наилучшие показатели по остаточному содержанию фосфора (0,4%) в металле достигнуты при переработке концентрата состава № 2 с получением высококремнистого сплава (45% Si). Для получения более чистого по фосфору металла необходим дополнительный последующий передел со скачиванием шлака и дефосфорацией металла. Для концентрата состава № 1 возможно предварительное получение на первой стадии малофосфористого ниобиевого шлака с последующим металлотермическим восстановлением ниобия из шлака и образованием комплексных кремнистых ферросплавов.

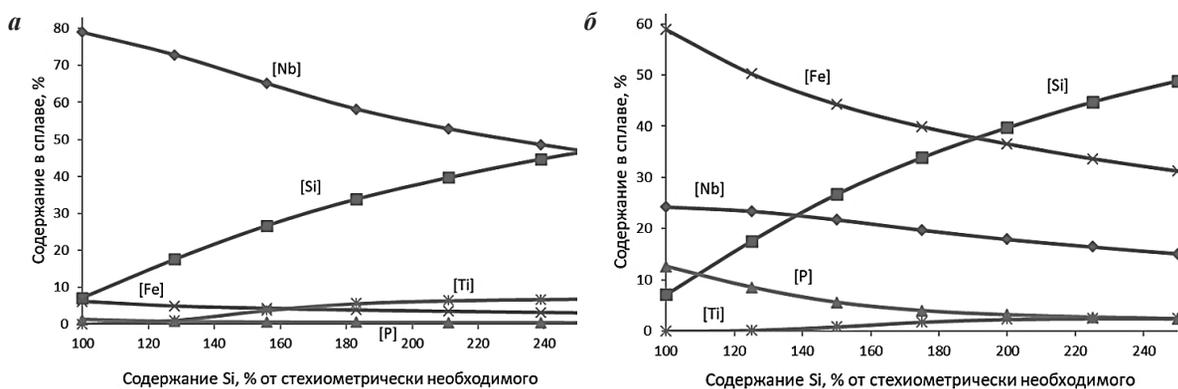


Рис. 3. Зависимость содержания Nb, Fe, P, Ti в металле от содержания кремния при 1600 °С: а – ниобиевый концентрат состава № 1; б – ниобиевый концентрат состава № 2 (табл.)

Заключение. Проведен термодинамический анализ силикотермического получения комплексных ферросплавов из высокофосфористых ниобиевых концентратов, содержащих, %: 14–45 Nb₂O₅; 2–13 P₂O₅. Показано, что для восстановления ниобия на 97–99% при температуре 1600 °С необходим избыток восстановителя (кремния) не менее 30–35% от стехиометрически необходимого на полное восстановление металлов и фосфора, что объясняется образованием прочных силицидов ниобия. С увеличением температуры с 1500 до 1700 °С степень возгонки фосфора увеличивается. Максимальная степень возгонки фосфора составляет 77%, при температуре 1700 °С для исходного концентрата, содержащего 13% P₂O₅. Наилучшие показатели по остаточному содержанию фосфора в металле достигнуты

при переработке концентрата с 45% Nb₂O₅ и 2% P₂O₅ с получением комплексного сплава, содержащего, %: 49 Nb, 45 Si, 7,0 Ti, 0,4 P.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00252, <https://rscf.ru/project/21-19-00252>.

Список литературы

1. Нечаев А. В., Поляков Е. Г., Белоусов Е. Б., Пикалова В. С., Быховский Л. З. Минерально-сырьевая база ниобия России: приоритеты освоения // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2020. №4–5. С. 8–15.
2. Стратегии развития промышленности редких и редкоземельных металлов в Российской Федерации на период до 2035 года [электронный ресурс]. М.: Минпромторг России, 2019. URL: http://minpromtorg.gov.ru/docs/#!strategiya_razvitiya_otrasli_redkih_i_redkozemelnyh_metallov_rossiyskoy_federacii_na_period_do_2035_goda.
3. Маслов А. А., Оствальд Р. В., Шагалов В. В., Маслова Е. С., Горенюк Ю. С. Химическая технология ниобия и тантала. Томск: Томский политехнический университет, 2010. 97 с.
4. Зеликман А. Н. и др. Ниобий и тантал. М.: Металлургия, 1990. 296 с.
5. Боярко Г. Ю. Динамика мирового производства и товарных потоков ниобиевого сырья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330, № 10. С. 216–229.
6. Быховский Л. З., Архипова Н. А. Редкометальное сырье России: перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы // Разведка и охрана недр. 2016. № 11. С. 26–30.
7. Zhuckov V. I., Zayakin O. V., Mikhailova L. Yu. Obtaining of niobium-containing ferroalloys from the Russian ore raw materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 966. Art. 012037.
8. Жучков В. И., Заякин О. В. Природоохранные мероприятия в ферросплавном производстве // Расплавы. 2010. №4. С. 66–69.
9. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY. 2002.
10. Уполовникова А. Г., Бабенко А. А., Сметанников А. Н. Термодинамическое моделирование восстановления церия из шлаков системы CaO-SiO₂-Ce₂O₃-15Al₂O₃-8MgO присадками карбида кальция // Metallurg. 2020. № 11. С. 111–116.

УДК 669.18. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.84.68.068

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ НА УСТАНОВКАХ ВАКУУМИРОВАНИЯ СТАЛИ

О. А. Комолова, К. В. Григорович

(Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, o.a.komolova@gmail.com)

Современное металлургическое производство невозможно представить без активного использования автоматизированных систем управления. С появлением высокоскоростных вычислительных машин особую роль с середины двадцатого столетия приобрело математическое моделирование металлургических процессов [1]. Стало возможно с помощью математического моделирования сложных металлургических систем реализовывать задачи управления процессом производства [2–4]. Исключением не стали и процессы выплавки и внепечной обработки стали. Математическое моделирование позволяет рассмотреть самые различные варианты анализируемой технологии и найти в рамках данной модели наилучший режим его осуществления. Сталеплавильный процесс, как объект математического моделирования, представляет собой сложную систему, в которой действуют процессы, подчиняющиеся законам физической химии, химии, физики, тепло- и массопереноса и т. д. Результаты теоретических и экспериментальных исследований являются основой для построения математического описания металлургических процессов [5]. Использование современных программных комплексов для моделирования металлургических процессов позволяет проводить анализ и корректировку технологий производства стали. Разработана математическая модель, алгоритмы и программное обеспечение для моделирования процесса обработки стали на циркуляционном РН-вакууматоре и в агрегате вакуум-кислородного рафинирования (ВКР). Проведено сравнение экспериментальных и расчетных значений содержания углерода в металле при вакуумировании стали на РН-вакууматоре и на агрегате ВКР. Показана хорошая

корреляция рассчитанных по математической модели концентраций углерода в металле с экспериментальными данными. На основании данных о режимах продувки, температуре и химическом составе отходящих газов проведен анализ влияния давления и изменения расхода кислорода на скорость окисления углерода и хрома на установке ВКР при производстве коррозионностойкой стали.

Современные требования к качеству готовой металлургической продукции определяют необходимость точного попадания в узкий диапазон заданного химического состава для конкретных марок стали. При этом необходимо контролировать и управлять процессом производства стали на каждом из этапов, начиная от расчета шихты до момента получения готовой продукции. Эффективными инструментами для анализа сквозной технологии производства стали являются современные программные комплексы для динамического моделирования металлургических процессов, адекватно описывающие реакции процесса на управляющие воздействия.

Целью данной работы является разработка математических моделей, алгоритмов и программного обеспечения, позволяющих адекватно описывать процессы обезуглероживания низкоуглеродистых марок стали на промышленных установках вакуумирования и реакцию основных технологических параметров на управляющие воздействия при ковшевой обработке.

В процессе обработки металла на циркуляционном вакууматоре происходит интенсивное взаимодействие кислорода и углерода, растворенных в стали по реакции (1):



При понижении давления в вакуум-камере равновесие реакции (1) смещается вправо. На скорость обезуглероживания оказывает существенное влияние величина площади реакционной поверхности металла в вакуум-камере. На реакционную поверхность металла оказывают влияние: разряжение в вакуум-камере, расход инертного газа, скорость окисления углерода, температура, химический состав и окисленность стали, геометрические размеры агрегата и т. д. Во время вакуумирования и продувки расплава аргоном при больших концентрациях углерода и кислорода происходит интенсивное образование пузырей CO. Наличие большого количества газовых пузырей в системе приводит к вспениванию металла, увеличению площади реакционной поверхности и, соответственно, увеличению скорости обезуглероживания.

Исходными данными для моделирования процесса обезуглероживания металла на циркуляционном вакууматоре являются: размеры вакуум-камеры и ковша, температура, масса и химический состав металла и шлака, окисленность металла, состав отходящих газов, расход кислорода, остаточное давление в вакуум-камере, расход лифт-газа – аргона на продувку.

Разработанная математическая модель RH-вакууматора состоит из нескольких подмоделей, моделирующих различные зоны взаимодействия, рисунок 1. Математическая модель процесса обработки металла на циркуляционном вакууматоре характеризуется сложной системой взаимодействия фаз: жидкой, твердой и газовой.

На основании разработанных математических моделей зон взаимодействия была создана интегральная математическая модель, имитирующая процесс обезуглероживания расплава на промышленном циркуляционном вакууматоре. Расход лифт-газа аргона варьировали в диапазоне от 80 до 140 м³/ч, минимальное остаточное давление в камере вакууматора составляло 1–2 мбар.

Сравнение результатов расчета процесса обезуглероживания низкоуглеродистой стали с экспериментальными данными показано на рисунке 2, точками представлены результаты анализа проб металла, линией – результаты расчета по математической модели.

На основании информации о процессе обезуглероживания промышленных плавок была проведена адаптация математической модели. Результаты сравнения расчетных значений концентрации углерода в расплаве с помощью адаптированной математической модели с экспериментальными данными показаны на рисунке 3.

Коэффициент корреляции расчетных и экспериментальных данных составляет 0,96. Было показано, что разработанная математическая модель корректно описывает процесс обезуглероживания металла в промышленном RH-вакууматоре в широком концентрационном диапазоне изменения содержания углерода в расплаве. Математическим моделированием показано, что снижению содержания углерода в расплаве способствует высокая окисленность металла, пониженная температура и давление в вакуум-камере. Данная математическая модель была модифицирована для моделирования процесса обезуглероживания коррозионностойких марок стали в агрегате ВКР.

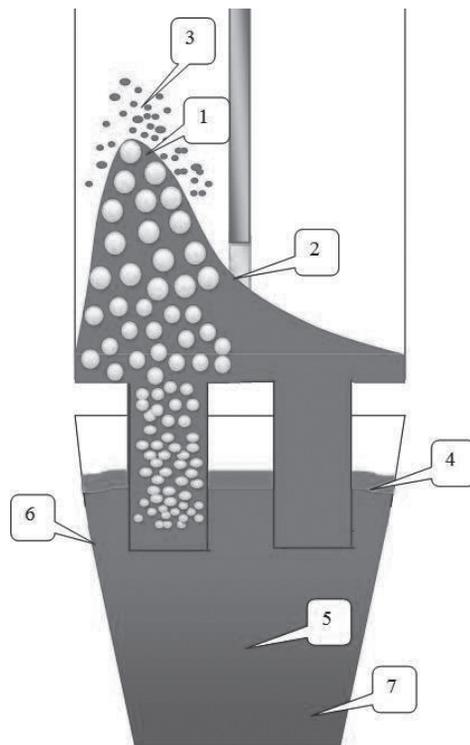


Рис. 1. Схема зон взаимодействия при обработке металла на циркуляционном вакууматоре:
 1 – зона обезуглероживания металла в поверхностном слое расплава в вакуум-камере; 2 – зона взаимодействия расплава с кислородом продувки; 3 – зона взаимодействия капель металла с атмосферой вакуум-камеры; 4 – зона взаимодействия металл – шлак; 5 – зона перемешивания вакуумированного металла в сталь-ковше; 6 – зона взаимодействия металл – шлак – футеровка или металл – футеровка; 7 – зона взаимодействия застойных областей металла в сталь-ковше с потоком металла, попадающего из вакуум-камеры

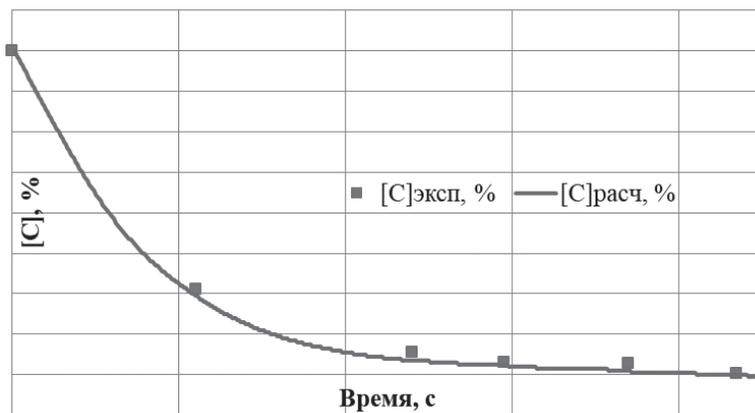


Рис. 2. Динамика изменения содержания углерода в металле при обработке на RH-вакууматоре

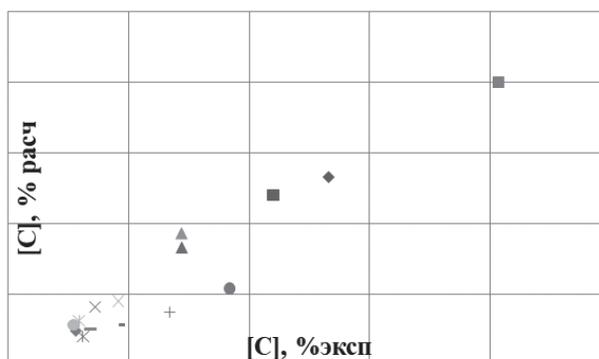


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных значений содержания углерода в металле

На основании информации о режимах продувки, температуре и химическом составе отходящих газов был проведен анализ влияния понижения давления в камере и изменения расхода кислорода на изменение скорости окисления углерода и хрома на установке (ВКР) при производстве коррозионностойкой стали. На рисунке 4 видно, что при повышении расхода кислорода на продувку (область 1) не происходит существенного увеличения скорости окисления углерода. Но при этом резко увеличивается скорость окисления хрома. Снижение остаточного давления на установке ВКР (область 2) не оказывает значимого влияния на увеличение скорости обезуглероживания. Наблюдается ее снижение, что связано с низкой концентрацией углерода в расплаве. Это предположение подтверждают зависимости, показанные в области 3–5 (рис. 4), – снижение давления в камере вакууматора не приводит к увеличению скорости окисления углерода. При этом снижение расхода кислорода (область 3) позволяет снизить скорость окисления хрома. Из данного рисунка можно сделать вывод, что увеличение расхода кислорода на 30 $\text{нм}^3/\text{ч}$ приводило к увеличению средней скорости окисления хрома на 0,02 $\text{кг}/\text{с}$, при этом не наблюдали роста скорости окисления углерода. Увеличение скорости окисления хрома на 0,02 $\text{кг}/\text{с}$ соответствует скорости образования CrO , равной 0,026 $\text{кг}/\text{с}$, Cr_2O_3 – равной 0,029 $\text{кг}/\text{с}$, CrO_3 – равной 0,038 $\text{кг}/\text{с}$.

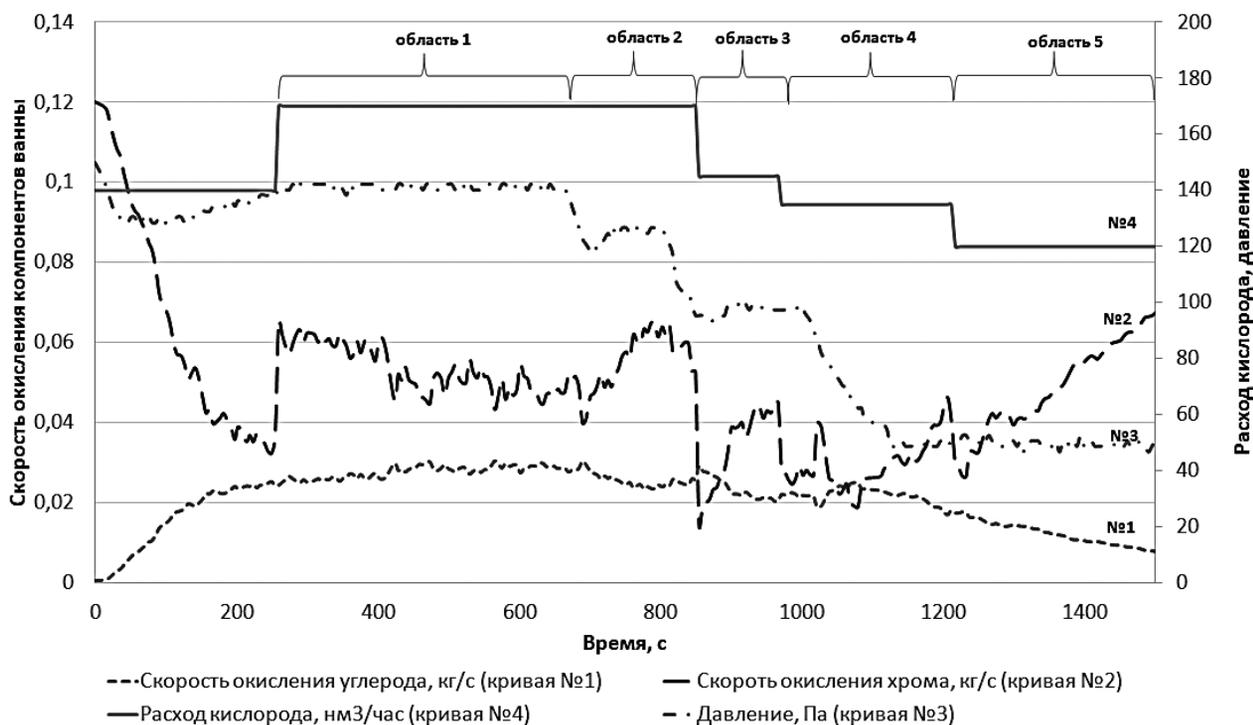


Рис. 4. Влияние расхода кислорода и давления на скорости окисления углерода и хрома

Применение математических моделей на производстве способно помочь оператору выбирать рациональную технологию производства, которая обеспечит снижение образования шлаковых компонентов и повысит коэффициент использования материалов.

Выводы. Разработана математическая модель, алгоритмы и программное обеспечение для моделирования процесса обработки стали на РН-вакууматоре и в агрегате ВКР. Проведено сравнение экспериментальных и расчетных значений содержания углерода в металле. Показана хорошая корреляция рассчитанных по математической модели концентраций углерода в металле с экспериментальными данными. Коэффициент корреляции расчетных и экспериментальных данных составляет 0,96, что свидетельствует об адекватной работе модели во всем интервале изменения содержания углерода в металле. На основании информации о режимах продувки, температуре и химическом составе отходящих газов был проведен анализ влияния давления в камере и изменения расхода кислорода на скорости окисления углерода и хрома на установке вакуум-кислородного рафинирования (ВКР) при производстве коррозионностойкой стали. Показано что увеличение расхода на 30 $\text{нм}^3/\text{ч}$ привело к увеличению средней скорости окисления хрома на 0,02 $\text{кг}/\text{с}$, при этом не наблюдался рост скорости окисления углерода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24146 мк.

Список литературы

1. Цымбал В. П. Математическое моделирование сложных систем в металлургии: учебник для вузов. Кемерово; М.: Издательское объединение «Российские университеты»: Кузбассвуиздат-АСТШ, 2006. 431 с.
2. Дьячко А. Г. Математическое и имитационное моделирование производственных систем. М.: МИСиС, 2007. 538 с.
3. Советов Б. Я., Яковлев С. А. Моделирование систем. М.: Высшая школа, 2001. 343 с.
4. Самарский А. А., Михайлов А. П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. М.: Наука. Физматлит, 2001. 320 с.
5. Сургучев Г. Д. Математическое моделирование сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1978. 223 с.

УДК 669.18. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.68.54.069

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕТАЛЛЕ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ПРОИЗВОДСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ

*А. Ю. Ем, А. О. Морозов, А. А. Жемков, А. М. Погодин, С. Б. Румянцева,
О. А. Комолова, К. В. Григорович*

*(Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия,
tony.yem1994@gmail.com)*

При выплавке коррозионностойкой стали марки 08X18H10T производители сталкиваются со следующими проблемами: зарастание сталеразливочных стаканов, низкий выход годного, образование глубоких поверхностных дефектов. В отечественной и зарубежной литературе имеется ограниченное количество публикаций по вышеперечисленным проблемам ввиду низких объемов производства коррозионностойких сталей [1–7].

Поверхностные дефекты образуются из-за высокого содержания неметаллических включений (НВ) в стали, таких как оксиды титана, хрома, алюминия, кремния, а также нитриды титана [1]. В работах [2–4] авторы утверждают, что причиной поверхностных дефектов является попадание в металл, находящийся в кристаллизаторе, грубых шлаковых корок, которые образуются на границе покровного шлака и зеркала металла. Причиной образования шлакометаллической корки являются оксиды титана TiO_2 . Оксиды титана образуются в результате взаимодействия растворенного кислорода в металле с титаном, добавляемым в качестве легирующего элемента [5–7].

Материалы и методы исследования. Для определения содержания основных типов НВ, образующихся в коррозионностойкой стали 08X18H10T во время внепечной обработки, был проведен фракционный газовый анализ (ФГА) проб металла [8], отобранных на всех этапах ковшевой обработки и разливки. Исследование проводили на газоанализаторе ТС600 фирмы LECO. Метод ФГА позволяет определить в образце общее содержание кислорода и азота, количество кислорода в разных типах оксидных НВ; рассчитать объемную долю разных типов оксидных НВ. Метод ФГА представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной скорости нагрева исследуемого образца.

Главным достоинством метода ФГА является то, что анализ обеспечивает оперативное получение информации о содержании общего кислорода и азота в металле, а также кислорода, распределенного в разных типах НВ [9]. С помощью растрового электронного микроскопа с рентгеновским микроанализом Jeol JSX ISP 100 EPMA, оснащенного энерго- и волновыми дисперсионными спектрометрами, был определен химический состав неметаллических включений в отобранных пробах металла.

Результаты и их обсуждение. Пробы металла, отобранные на разных этапах производства и ковшевой обработки стали марки 08X18H10T, были проанализированы методом ФГА, в ходе которого получены кривые выделения кислорода из образцов. После обработки кривых выделения кислорода с помощью программы OxSepPro установлены основные типы оксидных НВ, количество кислорода, содержащегося в определенных типах НВ, общее количество кислорода и азота в пробах металла (рис.). На рисунке представлены результаты фракционного газового анализа проб металла, отобран-

ных на разных этапах производства стали марки 08X18H10T. В первой пробе, отобранной из агрегата ковш-печь (АКП1) после операций раскисления алюминием, обнаружено большое количество включений алюминатов. Окисленность металла в ДСП составляла более 1500 ppm. Повышенное содержание кислорода в полупродукте для стали марки 08X18H10T объясняет высокие значения содержания оксидных включений – алюминатов в пробе АКП1 после раскисления расплава алюминием. В пробах металла, начиная с пробы АКП3 и далее, наблюдали увеличение содержания оксидных НВ. Увеличение количества НВ – шпинелей в металле (пробы АКП-3, АКП-4) связано с вводом алюминия, что приводит к интенсивному взаимодействию расплава с футеровкой с образованием включений магниевой шпинели. После ввода ферротитана и кальцийсодержащей проволоки на пробах ВД-2, ВД-3 наблюдали увеличение содержания оксидов титана и силикатов соответственно. После срыва вакуума наблюдали увеличение содержания общего азота и кислорода в металле, а также кислорода, содержащегося в неметаллических включениях (пробы ВД2, ВД 3), что говорит о протекании процессов вторичного окисления.

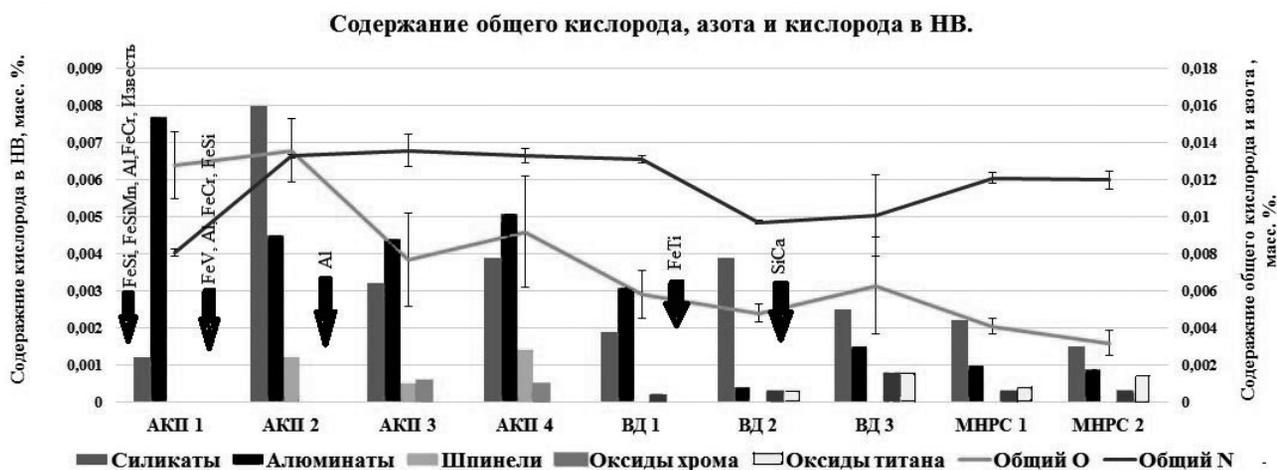


Рис. Результаты ФГА металла на разных этапах производства стали марки 08X18H10T

Для подтверждения результатов ФГА был проведен анализ химического состава неметаллических включений в отобранной пробе металла (МНРС2) на микроанализаторе Jeol JSX ISP 100 EPMA. По результатам анализов получены данные об основных типах НВ, их размерах и химическом составе в стали. Анализ НВ подтвердил результаты ФГА по основным группам НВ, находящихся в готовом металле.

Типичные оксидные неметаллические включения, найденные в пробе металла МНРС2, состоят из оксидов кремния и алюминия с вкраплениями оксидов титана и хрома. Данные включения формируются во время раскисления металла материалами, содержащими кремний и алюминий, и легирования титаном.

1. Проведен анализ технологии ковшевой обработки коррозионностойкой стали марки 08X18H10T с целью определения факторов, влияющих на качество металла, образование и удаление оксидных неметаллических включений.

2. Методами фракционного газового анализа и растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом проведен анализ НВ в пробах металла, отобранных по всей технологической схеме выплавки и внепечной обработки коррозионностойкой стали марки 08X18H10T. Определены общее содержание кислорода и азота в отобранных пробах металла и распределение кислорода в оксидных НВ разного типа. Показано, что в исследуемых образцах стали преобладают наиболее неблагоприятные для коррозионностойкой стали недеформируемые НВ: алюминаты, оксиды титана и хрома.

3. Показано, что наблюдается увеличение содержания оксидных НВ в пробах металла при обработке на вакууматоре и некоторое возрастание содержания алюминатов (пробы ВД2, ВД3). Увеличение количества алюминатов в пробах металла предположительно связано с влиянием раскислителей, вторичным окислением металла и разрушением футеровки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк.

Список литературы

1. Токовой О. К. Исследование дефекта «корж» непрерывнолитой аустенитной нержавеющей стали / О. К. Токовой, Д. В. Шабуров // Известия вузов. Черная металлургия. 2013. № 7. С. 19–22.
2. Сургаева Е. В., Еланский Г. Н., Галкин М. П. и др. Исследование шлакометаллической корочки, образующейся в кристаллизаторе при непрерывной разливке стали 08X17T // Электрометаллургия. 2002. № 5. С. 22–25.
3. Сургаева Е. В., Галкин М. П., Еланский Г. Н. Работа шлакообразующей смеси в кристаллизаторе при разливке на УНРС коррозионностойких титаносодержащих сталей // Труды седьмого конгресса сталеплавильщиков. М., 2003. С. 524–529.
4. Еланский Г. Н. Причины возникновения плен и шлакометаллических корочек при разливке титаносодержащих коррозионностойких сталей / Г. Н. Еланский, С. Н. Падерин, Е. В. Сургаева // Сталь. 2005. № 9. С. 17–19.
5. Фокин И. В. Структура потерь металла в процессе выплавки нержавеющей стали / И. В. Фокин, Ю. А. Гудим // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2013. Т. 13, № 2. С. 33–37.
6. Павлов В. П., Данилов А. П., Козырев И. А. и др. Влияние кислорода на качество поверхности листов коррозионностойких титаносодержащих сталей // Сталь. 2002. № 2. С. 32–34.
7. Лозовский Е. П. Изучение причин образования дефекта «плена» из-за неметаллических включений в слябах на прокате / Е. П. Лозовский, С. Н. Ушаков, Д. В. Юречко и др. // Сталь. 2009. № 10. С. 26–28.
8. Григорович К. В. Обработка и интерпретация результатов фракционного газового анализа / К. В. Григорович, П. В. Красовский, С. А. Исаков, А. А. Горохов, А. С. Крылов // Завод. лаб. 2002. Т. 68, № 9. С. 3–9.
9. Grigorovich K., Komolova O., Terebikina D. Analysis and optimization of ladle treatment technology of steels processing // J. Chem. Technol. Met. 2015. V. 50. № 6. P. 574–580.

УДК 669.18. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.55.19.070

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКИ IF-СТАЛИ

А. О. Морозов, А. М. Погодин, О. А. Комолова, К. В. Григорович

*(Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия,
morozov-morozov.an@yandex.ru)*

Возникновение большинства дефектов поверхности металла связано с неметаллическими включениями (НВ). По размеру НВ в стали можно разделить на микровключения и макровключения. Размер микровключений не превышает 50 мкм. Макровключения, размер которых превышает 50 мкм, распределены неравномерно, и их количество гораздо меньше, однако они существенно влияют на качество готового проката, поскольку усталостное разрушение всегда происходит в окрестности крупных неметаллических включений независимо от их состава [1].

Присутствие неметаллических включений в готовом металле нарушает его однородность, ухудшает поверхностные свойства стали, усталостную прочность и пластические характеристики металла. НВ являются концентраторами напряжения при деформации, прокатке и штамповке стального листа, что в дальнейшем приводит к возникновению поверхностных дефектов [2]. Негативным эффектом повышенного содержания НВ в стальном расплаве также является «зарастание» сталеразливочных стаканов, которое сильно снижает скорость разливки, ухудшает технологичность производства [3, 4].

Одним из самых распространенных способов количественной оценки содержания НВ в стали является металлографический метод анализа – сравнение размеров и формы найденных в металле неметаллических включений с эталонными шкалами с использованием балльных шкал. Для определения химического состава НВ используют метод микрорентгеноспектрального микроанализа, в котором приготовленный металлографический шлиф помещают в камеру сканирующего электронного микроскопа, где происходит детектирование включения, определение его химического состава и размерных характеристик. Данные методы исследования не дают полной картины о распределении, форме НВ в объеме образца [5]. Метод фракционного газового анализа (ФГА) позволяет определить общее содержание кислорода в различных типах оксидных неметаллических включений и их объемную долю, что дает более полную картину о содержании различных типов НВ в стали [6].

Современные методы контроля неметаллических включений позволяют получать результаты исследования через значительный временной интервал с момента отбора пробы металла, что не дает возможности оперативно корректировать технологию производства. Использование имитационной мате-

математической модели образования, модифицирования, удаления неметаллических включений позволит прогнозировать влияние технологических операций на содержание НВ в стальном расплаве.

На сегодняшний день существуют математические модели, которые достаточно подробно описывают процессы зарождения, роста и удаления неметаллических включений (НВ) в стальном расплаве [7]. Однако на данный момент отсутствует интегральная математическая модель, которая имитирует процессы зарождения, модификации, роста и удаления неметаллических включений в зависимости от режима ввода присадок и продувки инертным газом.

В ходе работы проведен анализ технологии выплавки, внепечной обработки и разливки низкоуглеродистой IF-стали. Для этого были отобраны пробы металла по всей технологической цепочке (кислородный конвертер → установка печь-ковш (УПК) → установка вакуумирования стали (УВС) → МНЛЗ). Схема ввода присадок, технологических режимов и отбора проб металла показана на рисунке 1.

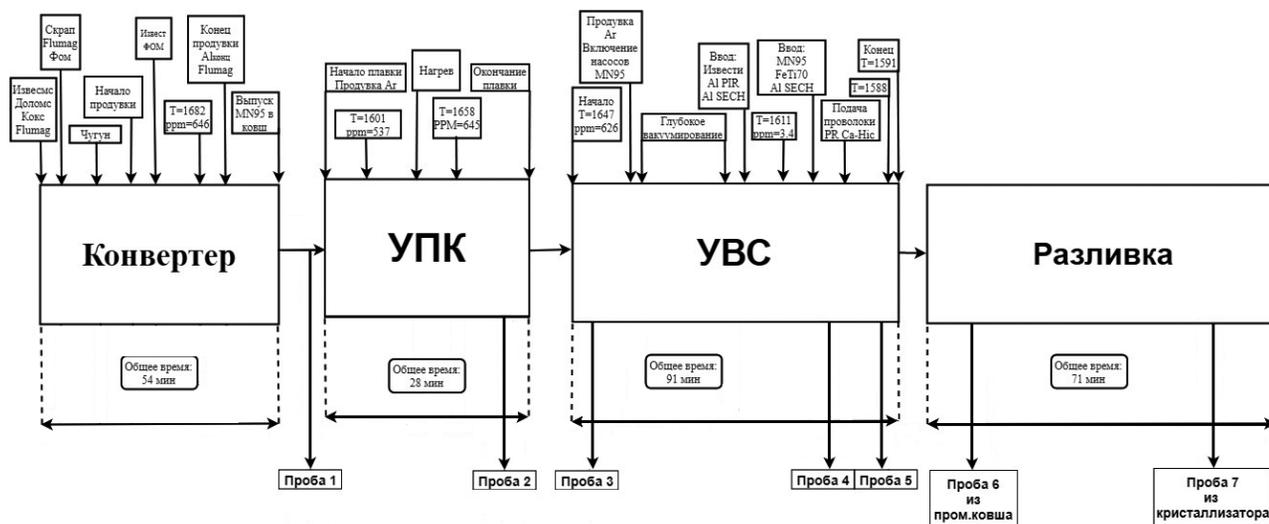


Рис. 1. Схема ввода присадок, технологических режимов и отбора проб металла

Методами ФГА и микрорентгеноспектрального анализа НВ на электронном микроскопе были проанализированы образцы проб металла, отобранные по всей технологической цепочке производства. Анализ образцов металла проводили на газоанализаторе ТС600 фирмы LECO.

После обработки эволюграмм ФГА с помощью программного обеспечения OxSeP Pro были выделены основные типы оксидных НВ. Содержания кислорода в различных типах оксидов, полученные методом ФГА, соответствуют после пересчета объемной доле оксидов данного типа в металле. Результаты определения содержания кислорода в различных типах оксидных НВ, общего кислорода и азота в пробах металла, момент ввода основных присадок на различных этапах производства стали представлены на рисунке 2.

После проведения вакуумной обработки, ввода раскислителей и легирующих основными типами НВ в расплаве являются алюминаты, в меньшем количестве наблюдается присутствие включений силикатов и шпинели.

После проведения вакуумной обработки содержание азота в металле находилось в пределах 27 ppm. После ввода материалов на вакууматоре происходило увеличение содержания азота на 10–15 ppm. Во время разливки содержание азота в металле промежуточного ковша фактически не изменяется, однако его содержание в пробах металла, отобранных из кристаллизатора, увеличивалось на 5 ppm, что говорит о возможном вторичном окислении расплава в процессе разливки.

Для моделирования процессов удаления неметаллических включений при ковшевой обработке стали разработана математическая модель, основанная на вычислении критерия Стокса, характеризующего всплывание неметаллических включений в расплаве. В зависимости от величины критерия Стокса делали вывод о возможности удаления неметаллического включения из расплава во время донной продувки металла аргоном. После расчета критерия Стокса проводили проверку условия на возможность захвата включения заданного размера пузырьком газа и его переноса в шлаковую фазу. В качестве исходных данных для расчета количества удаленных включений использовали данные по общему содержанию оксидных включений в расплаве, полученные в программе расчета

их образования. На выходе из подпрограммы получали остаточное содержание оксидных включений в жидком металле.

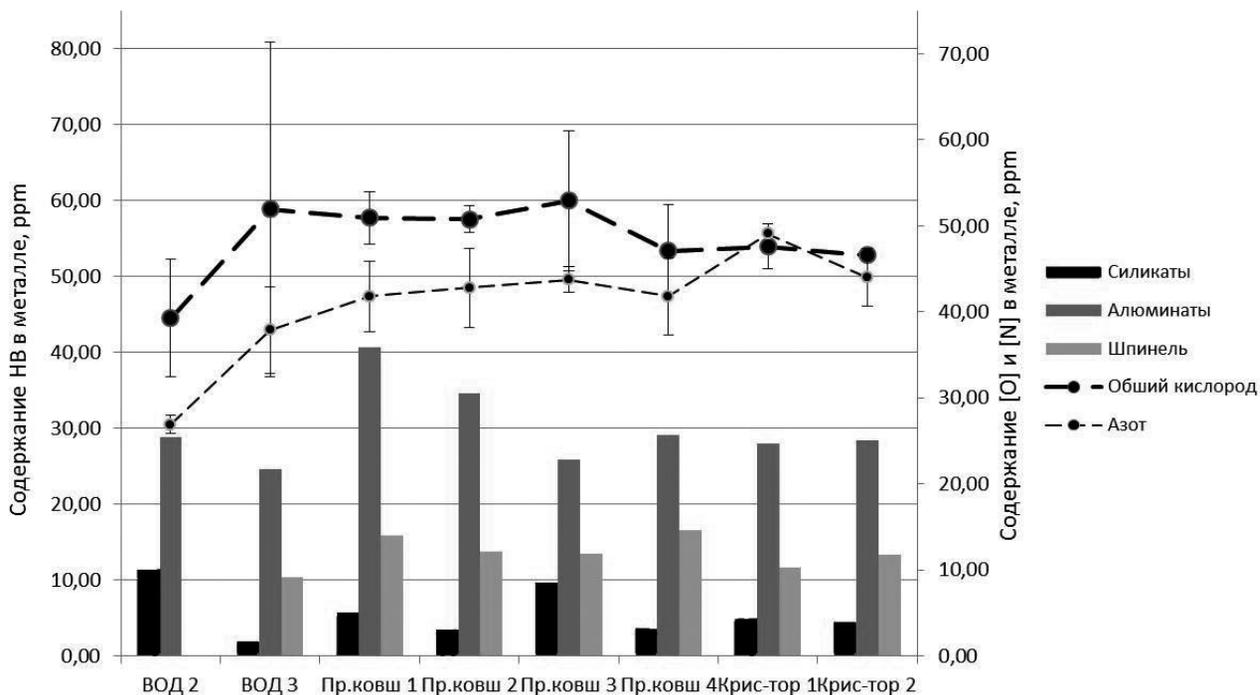


Рис. 2. Результаты ФГА проб металла, отобранных на этапах производства

Для проверки адекватности разработанного программного обеспечения образования и удаления НВ был проведен сравнительный анализ между результатами расчета и данными ФГА. В качестве исходных данных для расчета использовали химический состав, температуру, массу, окисленность металла и шлака, массу и химический состав вводимых материалов, режим продувки металла инертным газом. Сравнение результатов ФГА первой пробы металла, отобранной на АКП, и расчетов с помощью разработанного программного обеспечения образования и удаления НВ показано в таблице 1.

Таблица 1

Сравнение результатов ФГА проб металла и расчета с помощью программы образования НВ для первой пробы на АКП

п/п	Общее содержание [O] в оксидах по ФГА, ppm	Общее содержание [O] в оксидах по расчету, ppm
Плавка 1	742,50 ± 36,73	649,19

В таблице 2 приведен результат расчета распределения кислорода по типам оксидных неметаллических включений для первой пробы на АКП.

Таблица 2

Наблюдаемые типы включений и их количество при расчете для первой пробы на АКП

п/п	Содержание [O] в разных типах оксидных включений по расчету, ppm
Плавка 1	FeO = 186,98; MnO = 443,53; SiO ₂ = 23,94

Сравнение экспериментальных результатов и данных расчетов показало хорошую сходимость по общему содержанию [O] в оксидах для первой пробы на агрегате ковш-печь.

В результате проведенного исследования образцов металла установлено, что основными типами НВ в исследованных пробах металла являются аллюминаты, силикаты и шпинель. Обнаружено, что преобладающим типом неметаллических включений после ввода алюминия на вакууматоре являются включения аллюминатов. Причем их содержание в металле практически не уменьшалось на этапах вакууматор – промковш – кристаллизатор.

Показана динамика изменения различных типов неметаллических включений в пробах металла на различных этапах ковшевой обработки и разлива стали. Установлены два возможных этапа, на которых происходит вторичное окисление металлического расплава: после ввода алюминия в вакууматор и в промежутке между промывкой и кристаллизатором. Между данными пробами наблюдали заметный прирост азота, что дополнительно свидетельствовало о вторичном окислении металла. При этом в металле возрастало содержание включений алюминатов.

Разработана математическая модель и программное обеспечение, описывающее процессы образования и удаления оксидных неметаллических включений. Адекватность работы программного обеспечения была подтверждена хорошей сходимостью между расчетными и экспериментальными данными по содержанию кислорода в различных типах оксидов для первой пробы на агрегате ковш-печь.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк.

Список литературы

1. Зайцев А. И., Родионова И. Г., Хорошилов А. Д., Мезин Ф. И., Семернин Г. В. и др. Анализ природы возникновения поверхностных дефектов холоднокатаного проката из IF-сталей // *Электрометаллургия*. 2012. № 10. С. 36–40.
2. Tehovnik F., Burja J., Arh B., Knap M. Submerged entry nozzle clogging during continuous casting of al-killed steel // *Metallurgija*. 2015. № 54 (2). P. 371–374.
3. Хорошилов А. Д., Григорович К. В. Термодинамические особенности модифицирования неметаллических включений кальцием в низкоуглеродистых сталях, раскисленных алюминием // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2019. Т. 62, № 11. С. 860–870.
4. Kanbe Y., Karasev A., Todoroki H., Jönsson P. G. Application of extreme value analysis for two- and three-dimensional determinations of the largest inclusion in metal samples // *ISIJ Int.* 2011. № 51 (4). P. 593–602.
5. Горкуша Д. В., Григорович К. В., Карасев А. В., Комолова О. А. Изменение содержания различных типов неметаллических включений в процессе внепечной обработки низкоуглеродистой стали класса IF // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2019. Т. 62, № 5. P. 345–352.
6. Krasovskii P. V., Gruner W., Grigorovitch K. V. Comparative Study of Oxide Speciation in Steel by Inert Gas Fusion Technique // *Steel Res. Int.* 2006. V. 77, № 1. P. 50–58.
7. Mapelli C., Barella S., Gruttadauria A., Mombelli D. Prevision of inclusion content in structural steel // *5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking*, 2012. Dresden, Germany, 2012. P. 1–9.

УДК 536:669.168. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.67.13.071

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА СИСТЕМЫ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ МАРГАНЦА МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В. А. Салина, В. И. Жучков

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, valentina_salina@mail.ru)

Металлургическое производство основано на получении металлопродукции с использованием в составе шихты минерального сырья. Применение отходов металлургической промышленности позволит повысить технико-экономические показатели процесса и улучшить экологию окружающей среды.

В металлургических процессах протекает большое количество химических реакций, возможность осуществления которых можно определить с применением универсальных методов термодинамики [1–3]. Результаты научных работ, описывающие термодинамику процессов при производстве ферросплавов, в том числе влияние оксида марганца MnO на коэффициент активности в шлаках, а также температуры на содержание марганца в сплаве, приведены в литературе [4–6]. В работе [7] показано влияние добавленного в систему шлака ферромарганца на степень восстановления марганца методом термодинамического моделирования.

В данной статье представлены исследования по использованию марганцевых отходов при получении высокоуглеродистого ферромарганца. При выплавке высокоуглеродистого ферромарганца после очистки отходящих газов в циклонах образуется значительное количество пыли [8]. Содержание ве-

душего элемента (марганца) в пылях обычно достаточно высокое, поэтому они могут использоваться в качестве подшихтовки к рудным материалам после соответствующего окускования. Пыли газоочистки отличаются по химическому составу (марганцу, основности) от исследуемой марганцевой руды. В связи с этим необходимо знать, какое количество пыли можно добавлять в шихту без снижения степени восстановления марганца.

Цель работы – изучение влияния повышения температуры и количества 0; 5; 12; 25% пыли циклонов, добавленной к основной оксидной системе (руде), на степень восстановления марганца методом термодинамического моделирования.

Для проведения термодинамического моделирования использовали программный комплекс HSC Chemistry 6.12, разработанный Outokumpu, который основан на минимизации энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики [3]. Равновесный состав многокомпонентной оксидной системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ определен с применением подпрограммы Equilibrium Compositions. Исходные параметры для проведения термодинамического моделирования: интервал температур 1673–1973 К с шагом 100 К, общее давление 0,1 МПа, количество $\text{N}_2 - 2,24 \text{ м}^3$. Скорректированы существующие в базе данных программного комплекса HSC Chemistry 6.12 термодинамические константы соединений: Fe_3C , Fe_2O_3 , FeO , MnO_2 , Mn , Mn_3C , Mn_5C_2 , Mn_7C_3 , Mn_{23}C_6 , SiC [9].

Для проведения термодинамического моделирования использовали оксидную систему, химический состав образцов которой представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав оксидных материалов, %

Оксидная система	MnO	MnO ₂	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Mn _{общ}	(CaO+MgO) (SiO ₂)
Марганцевая руда	44,3	1,1	28,4	9,3	5,4	0,3	11,2	–	35	3,6
Пыль циклонов	32	–	14,4	44	–	8,7	–	0,9	24,8	0,3
Соотношение руда: пыль										
95: 5	43,7	1	27,72	11	5,2	0,73	10,6	0,05	34,5	3,0
88: 12	42,82	0,97	26,73	13,46	4,75	1,3	9,86	0,11	33,8	2,3
75: 25	41,21	0,83	24,9	17,98	4,05	2,41	8,4	0,22	32,4	1,6

В качестве восстановителя использовали углерод. Расход углерода увеличен на 5% от стехиометрически необходимого на полное восстановление железа, марганца, а затем на 8% от массы металла на образование карбидов железа, марганца и кремния по методике, представленной в работе [10].

Результаты термодинамического моделирования процесса восстановления марганца при получении высокоуглеродистого ферромарганца с применением в качестве восстановителя углерода представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты термодинамического моделирования процесса восстановления марганца от температуры при 0; 5; 12; 25% пыли

Температура, К	1673	1773	1873	1973	Содержание пыли, %
Степень восстановления, %	49,6	74,1	89,3	95,8	0
	50,2	74,5	89,4	95,7	5
	51,0	75,2	89,5	95,4	12
	48,4	72,5	86,9	92,8	25

Установлено, что повышение температуры процесса с 1673 до 1973 К увеличивает степень восстановления марганца для всех составов образцов. Это объясняется тем, что протекающие химические реакции карботермического процесса восстановления марганца являются эндотермическими, т. е. протекают с поглощением теплоты термодинамической системой при постоянном давлении. При этом согласно принципу Ле Шателье химическое равновесие системы смещается в сторону образования продуктов реакций [11].

При изучении влияния снижения содержания марганца в общей системе и основности $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2)$ при любой температуре наблюдается уменьшение степени восстановления марганца. Например, при температуре 1973 К и содержании 25% пыли степень восстановления марганца снизилась с

95,8 до 92,8%. Это связано с уменьшением как содержания $Mn_{\text{общ}}$ с 35% до 32,4%, так и основности $(CaO+MgO)/(SiO_2)$ с 3,6 до 1,6 (табл. 1).

Основность системы оказывает определенное влияние на активность MnO [11]. В результате химического взаимодействия оксида кальция с силикатами марганца ($MnSiO_3$ и Mn_2SiO_4) образуются термодинамически прочные силикаты кальция ($\Delta G^{\circ}_{298,15 Ca_2SiO_4} = -2200,018$ кДж/моль; $\Delta G^{\circ}_{298,15 CaSiO_3} = -1549,598$ кДж/моль) [9]. В результате активность оксида марганца повышается, что приводит к увеличению степени восстановления марганца.

По результатам термодинамического моделирования установлено, что повышение температуры процесса с 1673 до 1973 К приводит к увеличению степени восстановления марганца в среднем на 45%. Наибольшее значение степени восстановления марганца 95,8% соответствует системе без пыли. Добавление в составе системы с 0 до 25% пыли снизило степень восстановления марганца на 1,2–3% при определенной температуре. Результаты термодинамического моделирования показали, что добавка к руде до 25% пыли незначительно снижает степень восстановления марганца и может без заметных изменений показателей процесса применяться при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца.

Работа выполнена по проекту РФФИ № 18-29-24027.

Список литературы

1. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Metallurgy, 1994. 352 с.
2. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. Термодинамическое моделирование: предмет, применение и проблемы // Расплавы. 1990. Т. 4, № 5. С. 27.
3. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY, 2002.
4. Holappa L., Xiao Y. Slags in ferroalloys production – review of present knowledge // The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. 2004. P. 429–437.
5. Rankin W. J., See J. B. The slag-metal equilibrium and the activities of slag and metal components in the production of high carbon ferromanganese // National Institute for Metallurgy Report. 1978.
6. Багдавадзе Д. И., Гвелесиани Г. Г., Цхадая Р. А., Маршук Л. А. Термодинамическое моделирование восстановления оксидов марганца и кремния углеродом // Сообщения Академии наук Грузинской ССР. 1989. Т. 133, № 2. С. 325–328.
7. Salina V. A., Zhuchkov V. I. Thermodynamic simulation of carbothermal reduction of manganese // Book abstract of the International Conference «Melts». Ekaterinburg: Ural State Pedagogical University, 2021. P. 32.
8. Жучков В. И., Заякин О. В., Сычев А. В. Шлаки и пыли ферросплавного производства // Электromеталлургия. 2019. № 12. С. 3–8.
9. Термические константы веществ. Справочник / под. ред. акад. В. П. Глушко. М.: Академия наук СССР, 1974. Вып. VII. Ч. I. С. 343; 1972. Вып. VI. Ч. I. С. 369; 1970. Вып. IV. Ч. I. С. 509.
10. Мысик Ф. М., Жданов А. В., Павлов В. А. Металлургия ферросплавов: технологические расчеты: учеб. пособие. Екатеринбург: УрФУ, 2018. 536 с.
11. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электromеталлургии ферросплавов. М.: СП «Интернет Инжиниринг», 1999. 764 с.

УДК 669.18. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.50.54.072

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ ДЛЯ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ КОЛЕС

А. А. Жемков, А. О. Морозов, А. Ю. Ем, О. А. Комолова, К. В. Григорович
(Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия,
zhemkov96@mail.ru)

Появление усталостных трещин, а также полное разрушение колес и рельсов во время эксплуатации является серьезной проблемой и представляет угрозу безопасности движения. Одним из наиболее значимых факторов, влияющих на качество железнодорожных колес, являются неметаллические включения (НВ) [1].

Неметаллические включения (оксиды, нитриды, сульфиды и сложные комплексные включения) формируются в процессах рафинирования, затвердевания и охлаждения металла. На содержание и морфологию образующихся в металле неметаллических включений оказывают значительное влияние процессы раскисления [2].

Раскисление стали алюминием обеспечивает низкую концентрацию кислорода в металле, но образующиеся продукты раскисления – корунд и шпинели служат концентраторами напряжений, способствуют образованию микротрещин в металлической матрице и снижают свойства готовых изделий [3].

Для снижения содержания в металле образующихся включений алюминатов чаще всего применяют обработку расплава кальцийсодержащими материалами. Использование кальция в качестве модификатора способствует формированию жидких включений, их коалесценции, укрупнению и последующему удалению из металла в шлак [4].

Целью данного исследования является анализ изменения содержания оксидных НВ в металле на этапах внепечной обработки и разливки и влияния режима ввода добавок на чистоту готового металла по НВ.

Методы исследования. В работе было проведено исследование проб металла, отобранных на этапах внепечной обработки и разливки стали и от непрерывнолитой заготовки. На этапах внепечной обработки стали проводили операции наведения рафинировочного шлака, раскисления, легирования и модифицирования неметаллических включений.

Технологическая цепочка производства колесной стали включает в себя следующие этапы:

- 1) выплавка стали в дуговой сталеплавильной печи (ДСП);
- 2) обработка расплава на установке ковш-печь (УКП);
- 3) вакуумная обработка на установке вакуумной дегазации (УВД);
- 4) разливка стали на машине непрерывной разливки (МНРС).

Для определения содержания основных типов оксидных НВ, образующихся в стали во время внепечной обработки, был проведен фракционный газовый анализ (ФГА) проб металла, отобранных на всех этапах ковшевой обработки и разливки на газоанализаторе ТС600 фирмы LECO.

Фракционный газовый анализ представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной скорости нагрева исследуемого образца. Метод основан на различии термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода. При повышении температуры расплава оксиды восстанавливаются углеродом графитового тигля и кислород экстрагируется из расплава в виде оксида углерода. При этом газоанализатор фиксирует кривую газовой выделения из образца в зависимости от изменения температуры расплава. Содержание различных типов оксидных НВ в металле рассчитывают при помощи разработанного программного обеспечения OxSeP Pro и данных о химическом составе образца [5, 6].

Использование результатов ФГА при анализе влияния технологических операций на содержание различных оксидных неметаллических включений в стали позволяет давать рекомендации по корректировке технологических режимов. Главным достоинством метода ФГА является то, что анализ позволяет оперативно получить информацию о содержании общего кислорода и азота в металле и кислорода, распределенного в различных типах оксидных НВ.

Результаты и обсуждение. В работе были отобраны и проанализированы образцы металла одной плавки колесной стали. Пробы металла были проанализированы методом ФГА. После обработки кривых газовой выделения с помощью программы OxSeP Pro были определены количество кислорода, содержащегося в определенных типах неметаллических включений, и общее содержание кислорода и азота в пробах металла. Результаты определения в пробах металла общего содержания кислорода и азота, количества кислорода в различных типах оксидных неметаллических включений показаны на рисунке, дополнительно указаны моменты ввода присадок, легирующих и раскислителей.

В первой пробе УКП-1 на агрегате ковш-печь наблюдается высокое содержание включений, особенно силикатов и шпинелей. К шпинелям были отнесены также шлаковые включения на основе Са. Данное распределение содержаний включений можно объяснить тем, что перед взятием данной пробы в расплав были добавлены материалы, содержащие Са и Si. Содержание общего кислорода в данной пробе составляет 74 ppm. В пробе УКП-2 и УКП-3 также наблюдается высокое содержание включений, связанное с отдачей SiCa30, FeMn78, FeSi75. Содержание кислорода в пробе УКП-2 составило порядка 37 ppm, а в пробе УКП-3 около 19 ppm. На пробе УКП-4 и далее наблюдается высокое содержание алюминатов, которое можно объяснить отдачей алюминия в расплав перед взятием данной пробы.

Аналогичная ситуация с высоким содержанием алюминатов отмечается в пробе УВД-3 после отдачи алюминия и SiCa30. На пробе МНЛЗ-2 наблюдается резкое возрастание содержаний кислорода и азота. Содержание кислорода в пробе УВД-3 составляло 15 ppm, после чего выросло до 28 ppm на пробе МНЛЗ-2. Содержание азота на этих же пробах выросло с 13 до 44 ppm. Данный прирост может свидетельствовать о вторичном окислении металла на этом этапе производства.

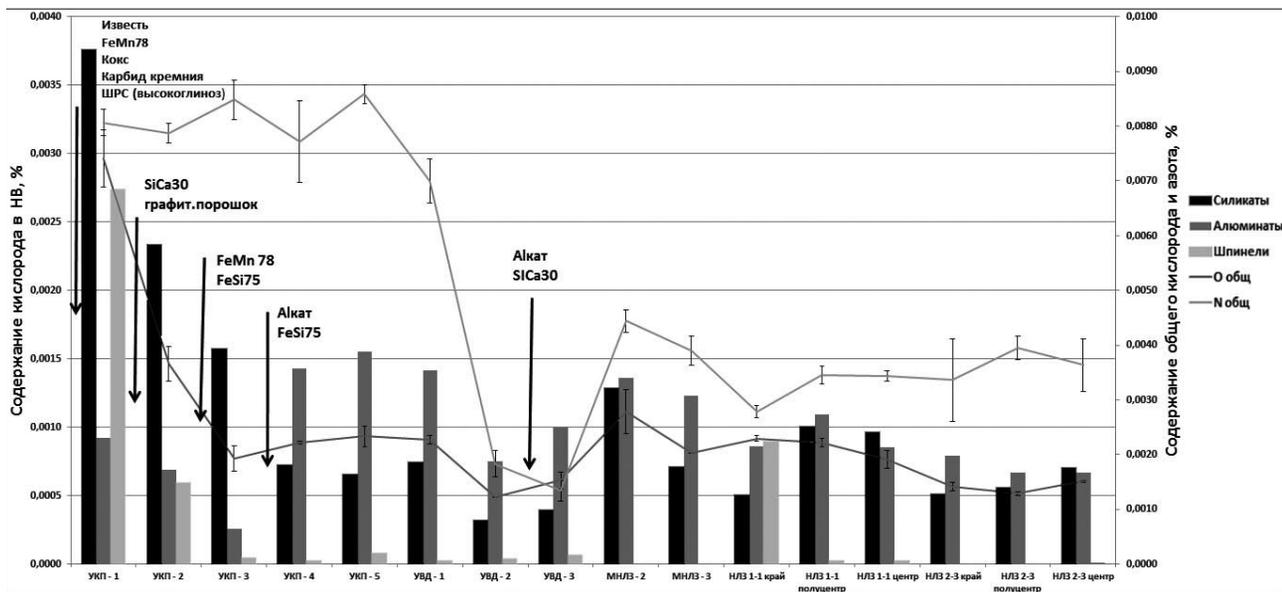


Рис. Результаты ФГА проб металла колесной стали

Выводы. Методом фракционного газового анализа (ФГА) проведен анализ неметаллических включений в пробах металла, отобранных на этапах внепечной обработки и разлива колесной стали. Определено общее содержание кислорода и азота в отобранных пробах металла и распределение кислорода в различных типах НВ.

Обнаруженные в отобранных пробах оксидные неметаллические включения были распределены на три группы: силикаты, алюминаты и шпинели. Сделано предположение, что прирост содержаний кислорода и азота на пробе МНЛЗ-2 связан со вторичным окислением металла на данном этапе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк.

Список литературы

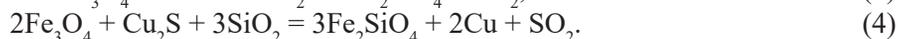
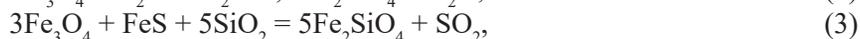
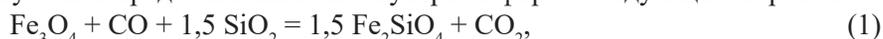
1. Григорович К. В., Демин К. Ю., Шибяев С. С., Демин Ю. С., Московской К. А. Анализ технологии раскисления колесной стали // Сталь. 2007. №9. С. 31–36.
2. Иванов Б. С., Филиппов Г. В., Гетманов М. Е. Разработка технологического регулирования микрочистоты колесной стали по неметаллическим включениям // Сталь. 2007. №9.
3. Шибяев С. С., Гарбер А. К., Григорович К. В., Арсенкин А. М., Шишов А. А., Демин Ю. С. Демин, Московской К. А. Улучшение технологии внепечной обработки колесной стали // Электротехнология. 2007. №12. С. 2–12.
4. Маркин В. С., Шишов А. А., Сухов А. В., Филиппов Г. А. Освоение производства новых видов цельнокатаных колес для железнодорожного транспорта // Сталь. 2007. №9.
5. Григорович К. В. Фракционный газовый анализ – новое направление в контроле качества материалов // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, №3. С. 244–251.
6. Григорович К. В. Фракционный анализ кислорода в металлах – особенности и возможности метода // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, №2. С. 151–159.

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ Fe^{3+} ЖЕЛЕЗОСИЛИКАТНОГО ШЛАКА ГАЗАМИ (CO , H_2) И СУЛЬФИДАМИ (FeS , Cu_2S) В БАРБОТАЖНЫХ УСЛОВИЯХ

В. П. Жуков, К. В. Булатов

(АО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, bulatov_kv@umbr.ru)

Введение. Известно, что наличие в шлаковых расплавах трехвалентного железа влияет на величину электрохимических и механических форм потерь меди [1], поэтому в разнообразных технологиях пиromеталлургического обеднения медеплавильных шлаков осуществляют частичное или полное восстановление Fe^{3+} различными реагентами [2]. При обработке шлакового расплава продуктами неполного сгорания природного газа (CO , H_2), пиритным концентратом реакции восстановления трехвалентного железа газами и сульфидами могут быть представлены в молекулярной форме следующим образом:



В барботажных условиях компоненты газовой фазы CO , H_2 являются не только восстановителями Fe^{3+} , но и служат носителями импульсов, обеспечивающих циркуляцию расплава в зоне продувки, что влияет на закономерности диффузионных этапов реакций (1–4). Поэтому интерес представляет исследование кинетики взаимодействия Fe^{3+} шлака с газами и сульфидами при контролируемой гидродинамической обстановке в реакционной зоне.

Целью настоящей работы является оценка кинетических параметров и определение лимитирующих стадий процессов восстановления Fe^{3+} железосиликатного шлака CO , H_2 , FeS , Cu_2S в зависимости от условий регулируемой конвекции расплава.

Методика эксперимента. Схема экспериментальной установки приведена в работе [3]. В качестве реагентов использовали синтетические газовые смеси заданного состава (N_2 , CO , H_2), получаемые в динамических условиях из азота марки «ВЧ» дегидратацией муравьиной кислоты и водорода электрохимическим способом. Сульфидными материалами являлись препараты FeS и Cu_2S квалификации ч. д. а. Состав исходной газовой смеси и продуктов восстановления определяли газохроматографическим методом, время одного анализа не превышало 4,5 мин. Предусмотрена возможность определять частоту следования и количество диспергируемых в расплаве пузырей. Анализ шлака на трехвалентное железо проводили магнитометрическим способом с использованием метода колебательного контура, в котором изменение частоты колебаний является функцией содержания Fe_3O_4 в пробе. Исходными материалами для получения синтетического шлака состава, % масс.: 23 SiO_2 ; 50,4 FeO ; 26,6 Fe_3O_4 служили оксид кремния, оксид железа (2) марки «Ч» и магнетитовый концентрат, содержащий 98,5% Fe_3O_4 . Навеску шлака массой 50 г расплавляли в алундовом стакане высотой 0,110 м и внутренним диаметром 0,036 м, что позволяло избегать потери расплава с брызгами. Плавление навески осуществляли с помощью силитовой печи в инертной атмосфере. Фурмой служил алундовый капилляр с внутренним диаметром $1,5 \cdot 10^{-3}$ м, погружаемый в расплав на глубину 0,01 м. Кинетические закономерности процесса восстановления Fe^{3+} сульфидами исследовали на той же установке, что и в опытах по продувке расплава газами. Дополнительно была предусмотрена конструкция герметичной загрузки твердых сульфидных материалов на поверхность шлака, барботируемого аргоном. Скорость процесса контролировали по скорости выделения диоксида серы, который окисляли пероксидом водорода в водном растворе. Образующую серную кислоту титровали щелочью до заданного значения pH с использованием блока автоматического титрования БАТ-15, находящегося в комплекте с pH-метром pH-121.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Восстановление Fe^{3+} монооксидом углерода и водородом. Первоначально исследовали влияние расхода дутья (Q) на скорость восстановления трехвалентного железа при постоянной концентрации CO в газе 30% об., значений $Q = (5-45) \cdot 10^{-3}$ м³/ч и температуре 1573 К. С целью исключения влияния продуктов восстановления на физико-химические свойства расплава величины экспериментальных скоростей сравнивали при одинаковой степени восстановления трехвалентного железа. Результаты обработки данных приведены на рисунке 1.

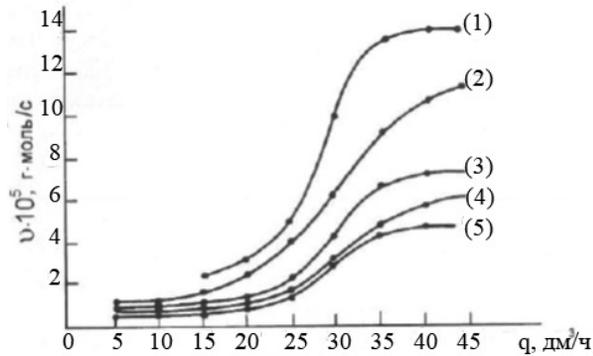


Рис. 1. Степень восстановления магнетита: 1 – 0,3; 2 – 0,4; 3 – 0,5; 4 – 0,6; 5 – 0,7

Из рисунка 1 следует, что зависимость скорости восстановления от интенсивности продувки носит S-образный характер. В области низких расходов дутья ($Q < 20 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$) повышение интенсивности дутья слабо влияет на изменение скорости процесса, но по мере увеличения Q зависимость усиливается и в наибольшей степени проявляется при значениях $Q = (25-35) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$. Увеличение расхода газа более $35 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$ вновь снижает скорость восстановления. Отмеченные закономерности можно пояснить на основании зависимости частоты следования пузырей (f) от расхода газа, представленной на рисунке 2.

Анализ данных рисунка 2 показывает, что в интервале $Q < 30 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$ величина f практически линейно растет с изменением Q . При увеличении расхода значение f стремится к максимальной частоте, равной 26,4 Гц, что соответствует времени роста пузыря (t_p) на срезе капилляра $t_p = 3,78 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ и образованию пузырей в количестве (N) ~ 26 шт. Линейный характер зависимости N или f от Q свидетельствует, что объем пузыря (V_n) не изменяется, поскольку расход дутья $Q = V_n \cdot f$ и является величиной, прямо пропорциональной f . При $Q > 35 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$ число диспергируемых в расплав пузырей постоянно, и дальнейшее увеличение расхода должно сопровождаться ростом линейных размеров пузыря и его объема при $N = \text{const}$.

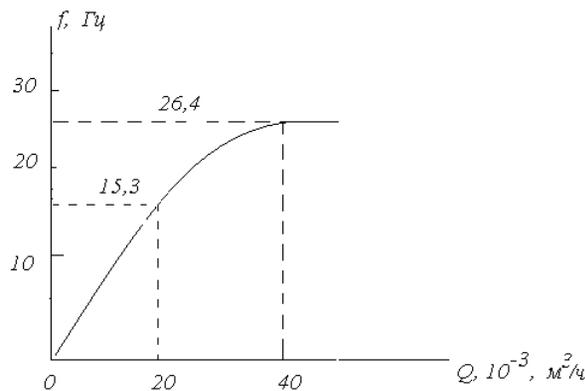


Рис. 2. Зависимость частоты следования пузырей от расхода газа

В связи с отмеченными особенностями гидродинамики продувки расплава для последующей оценки влияния расхода дутья на закономерности диффузионных стадий реакции (1) выбраны две характерные точки кривой рисунка 2. Первая – при $Q = 40 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$ соответствует наибольшему количеству образующихся пузырей при минимальной продолжительности роста пузыря на срезе капилляра. Вторая точка относится к линейному участку восходящей кривой с большей величиной $t_p = 0,065 \text{ с}$ и меньшим количеством пузырей ~ 15 шт.

Восстановление магнетита на стадии роста пузыря. На основе теплового баланса, составленного для условий прогретого капилляра 1573 К, расходе дутья $40 \text{ дм}^3/\text{ч}$ и начальной температуре газов 293 К, для условий эксперимента ранее была рассчитана температура газов на срезе сопла, равная 1373 К [4]. Поскольку температура газов в объеме пузыря за счет перемешивания дутьем усредняется, то в момент отрыва может быть принята равной среднему значению 1473 К. Полагая, что растущий пузырь имеет сферическую форму, его радиус увеличивается в радиальном направлении со скоростью

$$\omega_p = \frac{dR}{d\tau} = 0.208q^{1/3}\tau^{-2/3}, \quad (5)$$

где R – радиус пузыря, см; q – секундный объем газов, поступающих в пузырь при 1473 К, равный $56 \text{ см}^3/\text{с}$; τ_p – время роста пузыря.

Из уравнения (5) следует, что поверхность растущего пузыря движется наружу со скоростью, нелинейно зависящей от продолжительности продувки (τ). Для одиночного пузыря величину (τ) принимаем как время роста сферы до ее отрыва от среза капилляра τ_p . На данном этапе работы не рассматривали особенности формирования пузыря в области сопла, считая, что сфера радиально растет во всех направлениях. Для расчета текущего значения поверхности F_i за произвольно выбранный момент времени $\tau_p(i)$ общую продолжительность роста пузыря $\tau_p = 0,038$ с разбиваем на 10 шагов (n) со временем существования одной фазы поверхности $\tau_p(i) = 0,0038$ с. В этом случае текущее значение скорости $\omega_p(i)$ может быть рассчитано по формуле (5) и $R_i = \omega_p(i) \cdot \tau_p(i)$, а $F_i = 4\pi(R_i)^2$. Допустим, что в реакции (1) участвуют только свежие элементы поверхности, тогда величина обновленной поверхности за каждую фазу ΔF_n составит

$$\Delta F_n = F_{i+1} - F_i, \quad (6)$$

а общая площадь контакта F равна

$$F = \sum_{n=1}^{10} \Delta F_n. \quad (7)$$

Результаты расчетов показывают, что за время роста единичного пузыря на капилляре ($\tau_p = 0,038$ с) и $n = 1 - 10$ значение $F = 0,87 \text{ см}^2$, а расчетные величины варьируются в интервале $\omega_p(i) = 32,33 - 6,94 \text{ см}/\text{с}$ соответственно; $R_i = 0,12 - 0,26 \text{ см}$; $\Delta F_n = 0,19 - 0,05 \text{ см}^2$. Число диспергируемых в расплав пузырей (N) за 1 с составляет $N = 1/\tau_p$, или ~ 26 шт., а реакционная поверхность $F_{\text{общ}} = N \cdot F = 22,62 \text{ см}^2$.

Общий диффузионный поток (J_o) складывается из потока растущего пузыря (J_p) и стадии его всплытия в расплаве после отрыва от среза сопла (J_b), т. е. $J_o = J_p + J_b$. Полагая, что при контакте с капилляром создаются условия для непрерывного подвода в объем пузыря газообразного реагента, то на стадии роста скорость процесса, вероятнее всего, лимитируется массоотдачей реагентов в жидкой фазе, т. е. внешней диффузией Fe^{3+} и Fe^{2+} . Рассчитаем диффузионный поток при росте единичного пузыря, исходя из лимитирующей стадии процесса со стороны массоотдачи в расплаве Fe^{3+} (в форме магнетита). В условиях нестационарной диффузии плотность потока определяется по уравнению

$$j = (C_o - C_p) \sqrt{\frac{D}{\pi\tau_k}}, \quad (8)$$

где D – коэффициент диффузии реагента, $\text{см}^2/\text{с}$; C_o , C_p – концентрация Fe^{3+} и Fe^{2+} в объеме расплава и равновесная по реакции (1) соответственно, г-моль/ см^3 ; τ_k – время контакта.

Коэффициенты диффузии частиц Fe^{3+} , Fe^{2+} ($D_{\text{Fe}^{3+}} = 2,58 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{Fe}^{2+}} = 1,44 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$) оценивали по формуле Эйринга [5] для температуры 1573 К и коэффициента динамической вязкости 0,2 Па·с. Концентрацию $C_o(\text{Fe}^{3+})$ в объеме расплава для начального момента процесса принимали максимальной и рассчитывали по формуле $C_o(\text{Fe}^{3+}) = [m \cdot 26,6/100]/(232 \cdot V_p)$, где $m = 50$ г, масса навески шлака; 26,6% – содержание магнетита, % масс., 232 – молярная масса магнетита; V_p – объем расплава в тигле, см^3 , определенный как $m/\rho_{\text{шл}}$ (ρ – плотность шлака 3,8 г/ см^3 при 1573 К [6]). Равновесной концентрацией C_p , как исчезающее малой величиной, пренебрегали. При образовании FeO массу оксида железа (2) определяли согласно стехиометрии реакции (1) в зависимости от прореагировавшего магнетита, концентрацию FeO в объеме расплава $C_o(\text{Fe}^{2+})$ рассчитывали аналогично. Изменение физико-химических свойств шлака за счет расхода Fe_3O_4 и образования FeO в начальный период продувки не учитывали. За время контакта (τ_k) принимали время полного обновления поверхности до момента отрыва пузыря, равного τ_p . Окончательно скорость процесса v_p на стадии роста пузырей рассчитывали за 1 с продувки по уравнению

$$v_p = \left(\frac{D}{\pi\tau_p} \right)^{1/2} F_{\text{общ}} C_o. \quad (9)$$

После подстановки численных значений величин, входящих в уравнение (9), получены скорости восстановления, г-моль/с, для участвующих в процессе массоотдачи частиц Fe^{3+} , Fe^{2+} : $v_p(\text{Fe}^{3+}) = 13,75 \cdot 10^{-5}$ и $v_p(\text{Fe}^{2+}) = 43,60 \cdot 10^{-5}$ г-моль Fe_3O_4 , FeO/с соответственно.

Сравнительный анализ экспериментальных и расчетных данных (рис. 1, кривая 1 для $q = 40 \text{ дм}^3/\text{ч}$), выполненный при равной степени восстановления магнетита, обнаруживает хорошую сходимость эм-

пирических ($v_p = 13,9 \cdot 10^{-5}$ г-моль $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{с}$) и расчетных значений скоростей для массоотдачи Fe^{3+} . Это позволяет предположить, что наиболее вероятной лимитирующей стадией процесса в период роста пузыря является диффузия трехвалентного железа (Fe_3O_4) из объема расплава к реакционной поверхности.

Восстановление магнетита на стадии всплытия пузыря. Характерной особенностью кинетики восстановления магнетита на данной стадии является отсутствие постоянного ввода газообразного реагента (СО) в объем пузыря после его отрыва от капилляра. Это обстоятельство вызывает необходимость дополнительной оценки диффузионных процессов в газовой фазе пузыря. Для этапа всплытия пузыря приняты следующие допущения:

1. Пузырь имеет форму сферы.
2. Двигается в жидкости равномерно при температуре заключенных в пузыре газов на стадии роста и с учетом равного количества молей газообразных реагента и продуктов реакции (1), не изменяется в размере.
3. При всплытии пузыря жидкость перемещается по его поверхности сверху вниз и отрывается, достигнув кормовой части.
4. Полное обновление поверхности наступает при всплытии пузыря на расстояние, равное его диаметру, поэтому времени контакта (τ_k) соответствует только часть поверхности, на которой газ вступает во взаимодействие со свежими элементами жидкости.

Время подъема пузыря (τ_b) составляет H_b/U , где H_b – высота, на которую всплывает пузырь, равная $H_b = h_{\text{загл}} + 2R_n$, 1,52 см. Скорость всплытия (U) рассчитываем по уравнению [7]

$$U = \left[gR_n \frac{\rho_{\text{шл}} - \rho_c}{\rho_{\text{шл}} + \rho_c} + \frac{\sigma_{\text{шл}}}{R_n(\rho_{\text{шл}} + \rho_c)} \right]^{1/2}, \quad (10)$$

где g – ускорение свободного падения, 980 см/с^2 ; R_n – отрывной радиус пузыря, $0,26 \text{ см}$; $\rho_{\text{шл}} = 3,8 \text{ г/см}^3$; $\sigma_{\text{шл}} = 495 \text{ дин/см}$ [6]. Пренебрегая величиной ρ_c , получаем $U = 27,37 \text{ см/с}$ и время всплытия $\tau_b = 0,056 \text{ с}$. За период подъема пузыря контактная поверхность, равная $\tau_k = 2R_n/\tau_b = 0,019 \text{ с}$, согласно допущению 4, обновится $U \cdot \tau_b / 2R_n \sim 3$ раза. Таким образом, в расплаве одновременно могут находиться 3 пузыря. Одиночный пузырь занимает объем $V_n = (4\pi R_n^3)/3 = 0,077 \text{ см}^3$, и при общем объеме расплава в тигле $13,2 \text{ см}^3$ объемная доля пузырей составляет $1,75 \%$, что не противоречит условиям проведения эксперимента.

Известно, что форма пузыря мало отличается от сферической при числах Рейнольдса $1 \leq \text{Re} \leq 700$, принимая $R_n = 0,26 \text{ см}$ и кинематическую вязкость шлака $\nu = 0,52 \text{ см}^2/\text{с}$ (1573 К) [6], число $\text{Re} = U \cdot R_n / \nu$ составляет ~ 14 , что свидетельствует о правомерности принятых допущений.

К моменту отрыва пузыря от капилляра остаточное число молей СО в нем составляет величину $\tau_p [m_{\text{о(СО)}} - v_p 28/232]$, где $m_{\text{о(СО)}}$ – начальное количество СО в поступающем дутье, $1,49 \cdot 10^{-6}$ г-моль/с; v_p – скорость восстановления, г-моль $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{с}$; 28, 232 – молярная масса СО и Fe_3O_4 соответственно. При объеме сферы V_n концентрация СО в начальный момент после отрыва пузыря составляет $6,54 \cdot 10^{-5}$ г-моль СО/см³.

Разобьем время всплытия пузыря (τ_b) на 3 шага ($n = 3$) с продолжительностью обновления поверхности $\tau_k = 0,019 \text{ с}$. Диффузионный поток Fe^{3+} к поверхности всплывающего пузыря за 3 фазы его подъема, рассчитанный в соответствии с уравнением (9) при $F_{\text{общ}} = 12\pi(R_n)^2$, равен $40,1 \cdot 10^{-5}$ г-моль $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{с}$. Поскольку в реакции (1) участвует равное число молей Fe_3O_4 и СО, то и количество СО, находящегося в пузыре, для реализации термодинамических и кинетических возможностей реакции должно быть не менее этой величины. Поступление газообразного реагента из пузыря к реакционной поверхности на момент его всплытия, за вычетом расхода СО на стадии его роста, составляет $\tau_p [m_{\text{о(СО)}} - v_p 28/232] / \tau_b = 9,41 \cdot 10^{-5}$ г-моль/с, что более чем в 4 раза меньше стехиометрически потребного количества восстановителя. Поэтому следует предполагать, что основная масса магнетита восстанавливается в период роста пузыря и скорость процесса лимитируется диффузией трехвалентного железа к реакционной поверхности растущего пузыря.

Аналогично проанализируем кинетические закономерности диффузионной кинетики при более низком расходе дутья, соответствующем начальному восходящему участку кривых рисунка 1 при $Q = 20 \text{ дм}^3/\text{ч}$. Для этих условий получено [4] формально кинетическое уравнение вида

$$g_3 = 4,52 \cdot 10^{-3} C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{2,18} C_{\text{СО}}^{1,13} \exp\left(-\frac{805}{T}\right), \text{ г-моль } \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{с}, \quad (11)$$

где $C_{Fe_3O_4}$ – концентрация магнетита, доли; C_{CO} – концентрация СО в аргоне, доли; T – температура, К. Близкий к первому порядок процесса по СО и сравнительно низкое значение эмпирической энергии активации процесса (6,5 кДж/моль) могут свидетельствовать о диффузионном характере восстановления. Предположим, что скорость процесса лимитируется диффузией СО в объеме пузыря на стадии его всплытия в расплаве. Для проверки правомерности этого допущения предварительно определим остаточное количество молей СО, поступивших в пузырь на момент отрыва. С этой целью воспользуемся эмпирическим уравнением (11), согласно которому масса израсходованного монооксида углерода $[m(CO)_p]$ составляет $[m(CO)_p] = v_p \cdot \tau_p \cdot 28/232$. Остаточное количество определяется как разность между поступившим с дутьем реагентом $20000 \cdot 0,3/3600 \cdot 22400$ и $[m(CO)_p]$. Результаты расчетов показали, что $7,34 \cdot 10^{-5}$ г-моль СО участвуют в процессе восстановления Fe^{3+} на стадии всплытия пузыря, что практически на порядок больше, чем в предыдущем варианте ($5,02 \cdot 10^{-6}$ г-моль СО). Заметим, что ранее эта величина была получена на основе расчетов диффузионного потока реагента со сторо-

ны жидкой фазы. Высокие значения коэффициента массоотдачи (β), $\beta_{Fe^{3+}} = \left(\frac{D_{Fe^{3+}}}{\pi \tau_p} \right)^{1/2}$, обусловленные сравнительно низкой величиной τ_p , обеспечивали более интенсивный конвективный перенос реагента в зону реакции и, соответственно, расходование СО до отрыва пузыря.

Скорость роста пузыря на срезе капилляра, рассчитанная по уравнению (5), в момент его отрыва составила 3,94 см/с, при этом $R_n = 0,02$ см, $V_n = 3,2 \cdot 10^{-5}$ см³, $U = 26,8$ см/с и $\tau_b = 0,039$ с. За время подъема пузыря на высоту, равную его диаметру, обновление единичной поверхности контакта фаз происходит за $1,5 \cdot 10^{-3}$ с. Результаты оценки диффузионного потока СО в газовой фазе при величинах $C_o(CO)$ в пузыре 2,84 г-моль/см³, $F_{общ} = 0,02$ см² и D_{CO} , определенному по уравнению Фуллера, Шетлера и Гиддингса (3,58 см²/с) [8], показали высокую скорость восстановления $V_{расч} > 16$ г-моль Fe_3O_4 /с. Поэтому диффузия в газовой фазе не является контролирующей стадией восстановления при подъеме газового пузыря. За время роста и всплытия газового пузыря суммарный расход реагента составляет $3,6 \cdot 10^{-6}$ г-моль СО/с, и пузырь, покидая расплав, содержит остаточный СО в количестве $7,08 \cdot 10^{-5}$ г-моль СО/с. Причем 93% газообразного реагента расходуется на стадии всплытия пузыря, что объясняется высокими скоростями обновления поверхности при движении пузырей в расплаве.

Продувка шлака смесью водорода и аргона, осуществляемая при меньших расходах дутья, варьируемого в интервале $45 \cdot 10^{-5} \geq Q \geq 15 \cdot 10^{-5}$ м³/ч, также обнаруживает S-образный характер кривых в зависимости от частоты следования пузырей. Скорость восстановления Fe^{3+} на разных участках кривых изменяется от 10^{-6} до $3,5 \cdot 10^{-5}$ г-моль Fe_3O_4 /с и в области концентраций водорода 16–40% об. описывается эмпирическим уравнением [4]

$$g_3 = 8,3 \cdot 10^{-3} C_{Fe_3O_4}^{1,62} C_{CO}^{0,87} \exp\left(-\frac{6806}{T}\right). \quad (12)$$

Количественная оценка диффузионных этапов реакции (2), выполненная аналогично рассмотренным процессам восстановления трехвалентного железа монооксидом углерода, свидетельствует, что наиболее вероятной лимитирующей стадией процесса также является массоотдача Fe^{3+} в объеме расплава. О протекании процесса в диффузионной области может указывать и сравнительно низкое значение эмпирической энергии активации процесса $E_a = 56,6$ кДж/моль.

Восстановление трехвалентного железа сульфидами. Последовательность проведения экспериментов и анализ кинетических закономерностей процесса не отличался от рассмотренных ранее с участием газообразных реагентов. В отличие от опытов с СО и H_2 при расходе дутья аргоном $35 \cdot 10^{-3} \geq Q_{Ar} \geq 20 \cdot 10^{-3}$ м³/ч происходит более резкое возрастание скорости восстановления сульфидами FeS и Cu_2S . Это может свидетельствовать о более существенном влиянии гидродинамики в реакционной зоне на кинетику восстановительных процессов. Последнее является качественным признаком диффузионного характера взаимодействий (3, 4). Для различных сульфидов получены формально-кинетические уравнения [4]

$$g_3 = 6,02 \cdot 10^{-3} C_{Fe_3O_4}^{1,85} C_{FeS}^{1,08} \exp\left(-\frac{2190}{T}\right), \quad (13)$$

$$g_3 = 6,02 \cdot 10^{-3} C_{Fe_3O_4}^{2,19} C_{Cu_2S}^{1,13} \exp\left(-\frac{17798}{T}\right), \quad (14)$$

которые использованы для последующего анализа закономерностей диффузионной кинетики. Основным допущением в трактовке диффузионных процессов является выбор реакционной поверхно-

сти, на которой протекают реакции (3, 4). Предполагается, что взаимодействие реагентов протекает на поверхности диспергируемых в расплав пузырей аргона, так как в этом случае минимальны энергетические затруднения в отводе газообразных продуктов, чем зарождение новой поверхности в жидкости. Поэтому расчетные значения скорости восстановления при сопоставлении с опытными данными проводили с использованием поправочного коэффициента $K_{\text{п}}$, учитывающего разницу скоростей процесса в спокойном и барботируемом расплаве.

Поток газов, отводимых в пузырь на стадии роста, с учетом образующегося SO_2 составляет $58,13 \text{ см}^3/\text{с}$, $R_{\text{п}} = 0,8 \text{ см}$, а отрывной объем $V_{\text{п}} = 2,14 \text{ см}^3$. Расчетное значение максимальной скорости восстановления магнетита сульфидом железа, из предположения диффузии серы $D_{\text{s}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [9], характеризуется величиной $2,03 \cdot 10^{-5} \text{ г-моль Fe}_3\text{O}_4/\text{с}$, а на этапе всплытия пузыря $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ г-моль/с}$. Таким образом, величина общего диффузионного потока j_0 составляет $3,07 \cdot 10^{-5} \text{ г-моль Fe}_3\text{O}_4/\text{с}$, что хорошо совпадает с экспериментальной скоростью восстановления ($3,44 \cdot 10^{-5} \text{ г-моль Fe}_3\text{O}_4/\text{с}$), рассчитанной с учетом поправочного коэффициента. Аналогичным образом проведена оценка общего диффузионного потока Fe^{3+} , расчетное значение которого оказалось равным $7,61 \cdot 10^{-5} \text{ г-моль Fe}_3\text{O}_4/\text{с}$, что практически в два раза выше наблюдаемой скорости процесса. На основании полученных данных сформулировано предположение о том, что лимитирующей стадией в проведенных экспериментах является диффузия серы к реакционной поверхности пузыря.

Расчетные величины диффузионных потоков при восстановлении трехвалентного железа с участием сульфида меди, рассчитанные для расхода аргона $8,33 \text{ см}^3/\text{с}$, оказываются в 1,7 раза ниже, чем для процессов восстановления магнетита сульфидом железа. Результаты сопоставимого анализа скоростей массоотдачи в расплаве при диффузии частиц Fe^{3+} и S^{2-} также позволяют предположить наличие лимитирующей стадии процесса со стороны диффузии серы.

Заключение

1. Результаты анализа расчетных значений диффузионных потоков реагентов к реакционной поверхности пузырей в барботируемом газом железосиликатном расплаве свидетельствуют о существенном влиянии гидродинамических и массообменных процессов на кинетику восстановления трехвалентного железа.

2. Показано, что скорость процесса восстановления Fe^{3+} монооксидом углерода и водородом лимитируется диффузией трехвалентного железа к поверхности растущего и всплывающего пузыря. При использовании сульфидов восстановление преимущественно протекает на поверхности диспергируемых в расплаве пузырей аргона и, вероятнее всего, лимитируется массоотдачей серы в объеме жидкости к границе раздела фаз.

3. Разработана методология оценки диффузионных процессов в условиях подвижной границы раздела фаз и различной гидродинамической обстановки при взаимодействии пузыря с расплавом.

4. Представляется целесообразным проведение аналогичных физических экспериментов в условиях донной продувки расплавов с последующей оценкой процессов диффузии и тепломассопередачи на границе раздела и в объеме газовых и жидких сред.

Список литературы

1. Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Теория пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1993. 384 с.
2. Купряков Ю. П. Шлаки медеплавильного производства и их переработка. М.: Металлургия, 1987. 201 с.
3. Агеев Н. Г., Жуков В. П., Худяков И. Ф. Кинетика восстановления магнетита из железосиликатного шлака // Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов. М.: Наука, 1981. С. 19–23.
4. Агеев Н. Г. Восстановление железа (III) в барботируемой шлаковой ванне отражательной печи: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Свердловск, 1983. 23 с.
5. Лепинских Б. М., Кайбичев А. В., Савельев Ю. А. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа. М.: Наука, 1974. 191 с.
6. Жуков В. П., Скопов Г. В., Холод С. И. Пирометаллургия меди. Екатеринбург: НЧОУ ВО ТУ УГМК, 2016. 632 с.
7. Явойский В. И., Дорофеев Г. А., Повх И. Л. Теория продувки сталеплавильной ванны. М.: Металлургия, 1974. 254 с.
8. Рамм В. М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. 442 с.
9. Окунев А. И., Галимов М. Д. Окисление железа и серы в окисно-сульфидных системах. М.: Наука, 1983. 126 с.

ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИИ ПРИ ПОЛИРОВАНИИ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

А. В. Нечаев

*(Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия, a.v.nechaev@urfu.ru)*

В связи с постепенным сокращением доступных и дешевых сырьевых ресурсов большое значение имеют работы по рациональной обработке особо дорогих и дефицитных цветных и тугоплавких металлов. При этом ввиду обострения экологических проблем сегодня ставится задача и эффективного использования экологически безопасных технологий.

Для финишной обработки поверхности изделий из сталей и сплавов на основе молибдена и рения достаточно широко используется электролитическое полирование. При электрополировании нержавеющей сталей и некоторых прецизионных сплавов достаточно широко используются электролиты с добавкой в качестве окислителя токсичного оксида хрома (VI), загрязняющего окружающую среду. С целью снижения токсичности электролитов полирования исследована возможность замены оксида хрома (VI) на некоторые другие виды окислителей или поверхностно-активных веществ.

В работе изучено анодное поведение нержавеющей стали типа X18H9T, молибдена и молибденорениевых сплавов МКР20 и МР47ВП в растворах серной и фосфорной кислот с добавками различных окислителей и поверхностно-активных веществ в широком диапазоне концентраций и температур. Изучено также влияние состава сплава, концентрации и температуры электролита на величину потенциала анодной активации и скорость растворения исследуемых металлов.

Исследование влияния природы и концентрации электролита полирования, а также влияния поверхностно-активных веществ на процесс электрополирования молибденорениевых сплавов проводилось путем снятия потенциодинамическим методом анодных поляризационных кривых при скорости задания потенциала 2 мВ/с в специальной термостатированной трехэлектродной ячейке. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода использовалась платина. Метод снятия потенциодинамических поляризационных кривых с использованием вращающегося дискового электрода и температурно-кинетический метод использовались для определения лимитирующей стадии процесса растворения молибденорениевых сплавов.

Для нержавеющей сталей установлено, что введение в состав электролита на основе серной и фосфорной кислот в качестве окислителей гетерополикислот молибдена и вольфрама приводит к снижению величины максимума тока на анодных поляризационных кривых и увеличению анодной поляризации. Это, в свою очередь, приводит к снижению электрохимической гетерогенности различных компонентов нержавеющей сталей и селективности их анодного растворения, что должно способствовать повышению качества полируемой поверхности.

Изучено влияние концентрации некоторых гетерополикислот на качество полируемой поверхности и величину съема металла. По результатам исследований для нержавеющей сталей выбран электролит на основе серной и фосфорной кислот с добавкой глицерина и фосфорномолибденовой кислоты. В данном растворе исследовано влияние анодной плотности тока, температуры электролита и концентрации окислителя на чистоту поверхности и величину съема металла. Это позволило установить оптимальный технологический режим электрополирования нержавеющей сталей. Присутствие в электролите фосфорномолибденовой кислоты расширяет диапазон рабочих плотностей тока, при которых обеспечивается эффективное сглаживание микрорельефа полируемой поверхности. Величина съема металла находится в линейной зависимости от анодной плотности тока, чистота полируемой поверхности по сравнению с исходной поверхностью значительно повышается. Отсутствие в составе электролита токсичного оксида хрома (VI) способствует значительному снижению загрязнения окружающей среды.

Исследовано также анодное поведение молибдена и его сплавов с рением в растворах серной и фосфорной кислот. По мере смещения потенциала анода в область более положительных значений происходит торможение процесса активного растворения, обусловленное образованием на поверхности сплавов фазовых покровных слоев, обеспечивающих полирующий эффект.

Изучено влияние природы катионоактивных, анионоактивных и неионогенных поверхностно-активных веществ на поляризацию и скорость анодного растворения молибдена и молибденорениевых сплавов. Установлено, что введение в состав электролита на основе серной и фосфорной кислот поверхностно-активных веществ приводит к снижению максимумов тока на анодных поляризационных кривых и увеличению анодной поляризации молибдена и его сплавов с рением, что способствует более быстрому переходу сплава от состояния активного растворения к активно-пассивному состоянию, отвечающему процессу электрополирования. В присутствии поверхностно-активных веществ заметно уменьшается селективность анодного растворения молибдена и рения. Наилучшим образом при электрополировании молибденорениевых сплавов зарекомендовали себя комбинированные добавки поверхностно-активных веществ, которые усиливают полирующий эффект за счет синергетического их воздействия на процесс анодного растворения сплава, обеспечивая равномерный съём металла и эффективное сглаживание микрорельефа полируемой поверхности. К таким добавкам относятся карбоксиметилцеллюлоза и смачиватель НБ.

С целью определения лимитирующей стадии процесса анодного растворения молибденорениевых сплавов были сняты потенциодинамические анодные поляризационные кривые при различных скоростях вращения дискового электрода, а также при различных температурах электролита. В области активно-пассивного состояния величина максимума тока возрастает с увеличением скорости вращения дискового электрода. Полученные экспериментальные данные указывают на наличие линейной зависимости между величиной критической плотности тока и корнем квадратным из числа оборотов диска. Это свидетельствует о диффузионном характере затруднений, наблюдаемых при растворении молибденорениевых сплавов и обуславливающих их пассивацию.

Растворение сплавов Mo-Re в анодно-пассированном состоянии характеризуется возрастанием максимума анодной плотности тока с ростом температуры. Анализ поляризационных кривых, проведенных температурно-кинетическим методом на участках, отвечающих максимуму плотности тока, дает для молибдена значение величины энергии активации от 2,796 до 3,019 ккал/моль. Эти величины сопоставимы с энергией активации вязкого потока в растворе серной кислоты, что также свидетельствует о диффузионном характере затруднений процесса анодного растворения исследуемых сплавов.

Данные, полученные с помощью вращающегося дискового электрода и температурно-кинетическим методом, не противоречат друг другу и достаточно полно объясняют торможение процесса анодного растворения молибденорениевых сплавов. Диффузионные ограничения при анодном растворении сплавов Mo-Re в растворах серной и фосфорной кислот связаны с замедленным отводом ионов от поверхности металла и насыщением прианодного слоя продуктами анодного растворения, которые образуют вязкую пленку, препятствующую ионизации металла. Ионы металла, выходя из кристаллической решетки, тормозятся вязкой пленкой, и таким образом наступает активно-пассивное состояние, которое отвечает нивелированию поверхности металла в процессе электрополирования.

Введение в сернофосфорнокислый электролит поверхностно-активных веществ существенно меняет процесс электрохимического полирования молибденорениевых сплавов. Адсорбирующаяся на поверхности металла пленка ПАВ сдерживает переход ионов металла в электролит, повышая их концентрацию в прианодном слое. В электролите с добавкой ПАВ наблюдается увеличение энергии активации, что свидетельствует о появлении адсорбционной поляризации. В случае электрохимического полирования сплавов Mo-Re в электролитах, содержащих поверхностно-активные вещества, величина анодной поляризации складывается из трех составляющих: концентрационной, химической и адсорбционной. Добавки ПАВ способствуют созданию и формированию на поверхности металла вязкой пленки и скорейшему наступлению активно-пассивного состояния молибденорениевых сплавов, которое и соответствует процессу электрополирования.

Полученные экспериментальные данные показали, что комбинирование двух указанных выше добавок приводит к снижению поверхностного натяжения на границе металл – электролит, что свидетельствует об их значительной поверхностной активности. Адсорбированные молекулы смачивателя НБ удерживают, видимо, на границе раздела фаз молекулы карбоксиметилцеллюлозы, что в значительной мере улучшает свойства вязкой пленки на поверхности металла при электрополировании. Исследуемые добавки изменяют и величину анодной поляризации в области перепассивации, увеличивая или уменьшая ее величину, что способствует ингибированию или стимулированию процесса растворения. Комбинированная добавка увеличивает анодную поляризацию, что как раз и приводит к ингибированию процесса анодного растворения молибденорениевых сплавов и переводу поверхно-

сти сплава в активно-пассивное состояние. Этот вариант является оптимальным для обеспечения качественной полировки молибденорениевых сплавов.

Изучение влияния различных технологических параметров на качество полируемой поверхности позволило выбрать оптимальную плотность тока и температуру электролита, обеспечивающие наибольшее нивелирование полируемой поверхности изделий из молибденорениевых сплавов. Полирующие свойства предложенного электролита сохраняются довольно продолжительное время, что говорит о его высокой работоспособности. Величина съема металла в зависимости от количества прошедшего электричества остается практически на одном уровне, что свидетельствует о стабильности протекания процесса независимо от накопления продуктов анодного растворения. Поверхностно-активные вещества не подвергаются анодному окислению, их концентрация остается постоянной при длительной работе. Немаловажную роль играет также отсутствие в электролите токсичных компонентов и возможность легкого обезвреживания отработанного электролита. Используемые добавки являются биологически мягкими и самопроизвольно разрушаются, не загрязняя окружающую среду.

УДК 669.18. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.40.61.075

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ, МОДЕЛИРУЮЩЕГО ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ КОВШОВОЙ ОБРАБОТКЕ ТРУБНЫХ МАРОК СТАЛЕЙ

А. М. Погодин, А. Ю. Ем, О. А. Комолова, К. В. Григорович
(Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия, lpog11@yandex.ru)

Одной из главных качественных характеристик стали является количество содержащихся в ней неметаллических включений (НВ). Многочисленные исследования влияния включений на механические и эксплуатационные свойства стали показывают, что НВ приводят к нарушению целостности металла и образованию в нем микротрещин из-за концентрации напряжений вокруг включений [1–3]. НВ имеют характеристики, отличные от характеристик стальной матрицы, такие как пластичность и коэффициент теплового расширения, в результате чего поведение включений при механических и термических напряжениях отлично от поведения стальной матрицы [4]. Вязкое разрушение, ударная вязкость, усталость и обрабатываемость относятся к числу механических свойств, которые ухудшаются из-за присутствия в металле НВ [4, 5].

Поскольку ежегодно к выплавляемым сталям предъявляют все более строгие требования по их качеству и актуальным становится разработка программных комплексов, которые описывают внешние и внутренние процессы, связанные с металлургическими агрегатами, целью исследования являлась разработка математической модели и программного обеспечения процесса образования неметаллических включений во время внепечной обработки стали.

При создании математического описания взаимодействий между компонентами системы «НВ – металл» учитывалось, что при выплавке и внепечной обработке стали все реакции протекают до наступления состояния равновесия. Химические реакции между компонентами системы «НВ – металл» протекают одновременно, и возможно протекание как прямых, так и обратных реакций. Во всех частях системы отсутствует градиент химического состава и температуры.

Разработанное математическое описание позволяет проводить расчет образования оксидных неметаллических включений. За основу методики расчета распределения растворенного в металле кислорода между оксидами была взята методика, описанная в работе [6]. Условием образования оксидных неметаллических включений является выполнение неравенства:

$$\ln \frac{K_p}{K_\phi} > 0, \quad (1)$$

где K_p и K_ϕ – равновесная и фактическая константы реакции образования оксида.

Скорости реакций образования оксидов в жидком металле характеризуются величиной $\ln(K_p/K_\phi)$. Для расчета скоростей реакций взаимодействия компонентов системы «НВ – металл» был разработан алгоритм, в котором единица времени (1 секунда) разбивается на интервалы. Внутри интервала рассчитывали значения константы для каждой из реакций образования оксидов. Реакцию, имеющую наибольшее значение $\ln(K_p/K_\phi)$, принимали за базовую. Скорость протекания базовой реакции $V_{баз}$ за один интервал времени принимали равной 1 моль/интервал. Скорости всех остальных реакций пересчитывали по отношению к базовой по следующей формуле [6]:

$$V_{Me_xO_y} = V_{баз} \ln \frac{K_p(Me_xO_y)}{K_\phi(Me_xO_y)} / \ln \frac{K_{p,баз}}{K_{\phi,баз}}. \quad (2)$$

В конце цикла на основе полученных значений скоростей реакций происходил пересчет материального баланса, химического состава металла и включений и переход с новыми характеристиками состава на следующий интервал времени. Цикл выполняется до тех пор, пока сумма $\ln(K_p/K_\phi)$ по всем химическим реакциям не примет минимальное значение, что будет говорить о невозможности образования новых оксидов. На выходе алгоритма может быть получена информация о типах и объемной доле оксидных включений, которые могут образоваться при заданных параметрах процесса выплавки стали на агрегатах внепечной обработки.

На основе разработанной математической модели было разработано программное обеспечение на языке программирования C++ в среде разработки Visual Studio. Для проверки адекватности разработанной математической модели и программного обеспечения был проведен сравнительный анализ результатов фракционного газового анализа (ФГА) проб металла трубных марок сталей К56, 09Г2С, КЕ155 и 08Х18Н10Т, отобранных на агрегате ковш-печь (АКП), и результатов расчетов с помощью разработанной программы. Метод ФГА позволяет оперативно получить информацию о содержании общего кислорода и азота в металле и кислорода, распределенного в различных типах НВ в исследуемых образцах металла [8]. В качестве исходных данных для расчета по программе использовался химический состав металла, его масса и температура по результатам первой пробы на АКП, взятых из паспортов плавки трубных марок сталей К56, 09Г2С, КЕ155 и 08Х18Н10Т. В результате расчета было получено содержание кислорода в оксидах и содержание кислорода в каждой группе разных типов включений. На рисунке приведено сравнение результатов расчетов с помощью разработанной программы содержания кислорода в разных группах оксидов с результатами ФГА для образцов трубных марок стали К56, 09Г2С, КЕ155 и 08Х18Н10Т для первой пробы на АКП.

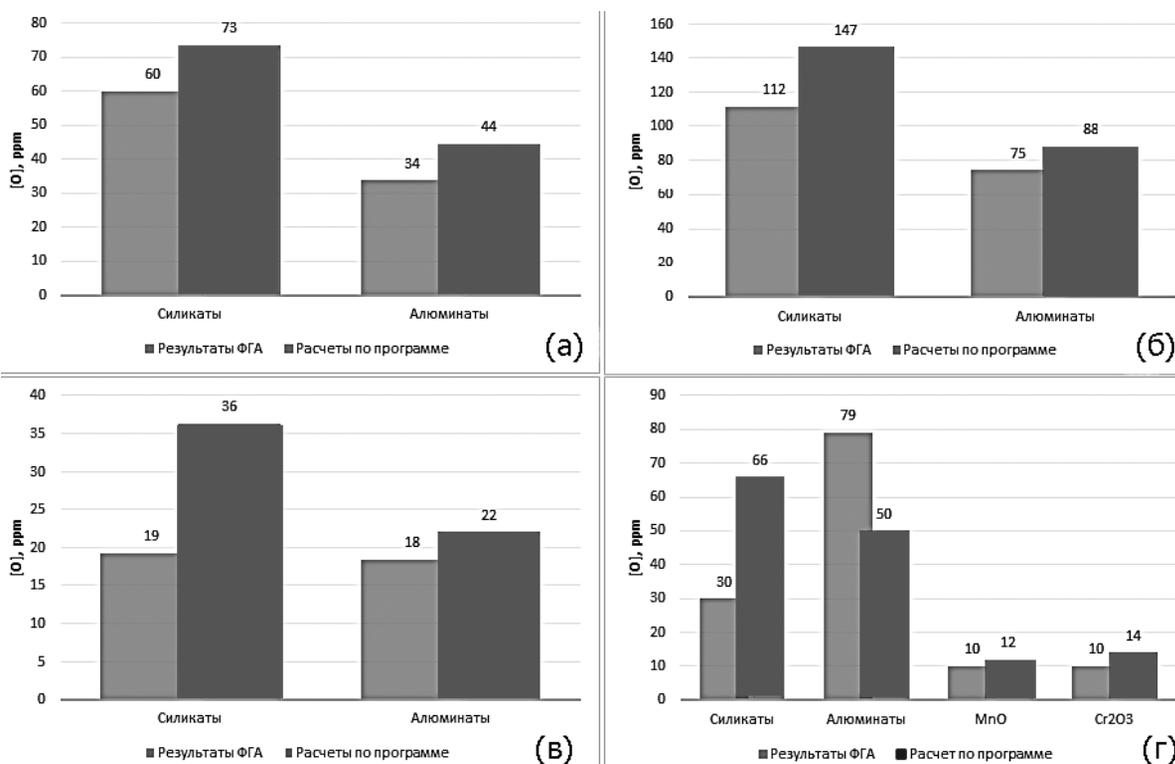


Рис. Сравнение результатов ФГА с расчетами по программе по содержанию кислорода в разных группах оксидов для трубных сталей: а – К56; б – 09Г2С; в – КЕ155; г – 08Х18Н10Т

Результаты расчетов показали хорошую сходимость с результатами ФГА, что позволяет сделать вывод об адекватности разработанной математической модели и программного обеспечения. Данное программное обеспечение позволяет определить содержание простых оксидных неметаллических включений, образующихся в металле в процессах раскисления при внепечной обработке, и является частью программного комплекса, который имитирует процессы внепечной обработки металла [7].

Разработана математическая модель и на ее основе программное обеспечение процесса образования неметаллических включений для прогнозирования общего содержания НВ, образующихся в процессе внепечной обработки в зависимости от заданных начальных условий (химический состав, температура, окисленность, масса металла). Для проверки адекватности разработанной модели и программного обеспечения был проведен сравнительный анализ результатов ФГА для образцов трубных марок сталей К56, 09Г2С, КЕ155 и 08Х18Н10Т с результатами расчета по программе по количеству образовавшихся простых оксидных включений в начале внепечной обработки на АКП. Показана хорошая сходимость расчетных значений с данными по ФГА, что свидетельствует об адекватности разработанной математической модели и программного обеспечения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24146 мк.

Список литературы

1. Spriestersbach D., Grad P., Kerscher E. Influence of different non-metallic inclusion types on the crack initiation in high-strength steels in the VHCF regime // *International Journal of Fatigue*. 2014. V. 64. P. 114–120.
2. Gupta A., Goyal S., Padmanabhan K. A., Singh A. K. Inclusions in steel: micro-macro modelling approach to analyse the effects of inclusions on the properties of steel // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2014. V. 77 (1–4). P. 565–572.
3. Shtremel M. A. Problems of the metallurgical quality of steel (nonmetallic inclusions) // *Metal Science and Heat Treatment*. 1980. V. 22 (8). P. 539–544.
4. Ghosh A. Secondary steelmaking: principles and applications. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000. 308 p.
5. Nicholson A., Gladman T. Non-metallic inclusions and developments in secondary steelmaking // *Ironmaking & Steelmaking*. 1986. V. 13 (2). P. 53–69.
6. Комолова О. А. Моделирование взаимодействия компонентов шлаковой и металлической фаз при производстве стали, разработка алгоритмов и программного обеспечения для описания технологических процессов: дис.... канд. техн. наук. М.: НИТУ «МИСиС», 2014.
7. Grigorovich K. Dynamic simulation of ladle treatment process of steel – new software and method for technology optimization / K. Grigorovich, O. Komolova // *Proc. 6th Intern. Congress on the Science and Technology of Steelmaking. ICS 2015*. 2015. P. 354–357.
8. Grigorovich K., Komolova O., Terebikina D. Analysis and optimization of ladle treatment technology of steels processing // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2015. V. 50. №6. P. 574–580.

Раздел 3

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ОЧИСТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ, СТОЧНЫХ ВОД, ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО ТОПЛИВА, РАДИОАКТИВНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

ТЕРМОЛИЗ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Т. В. Куликова¹, А. В. Майорова¹, Р. И. Гуляева¹, Т. И. Горбунова², М. Г. Первова²

(1 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, imeturoan@mail.ru;

2 – ИОС им. И. Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, gorbunova@ios.uran.ru)

Полихлорбифенилы (ПХБ) относятся к группе стойких органических загрязнителей. Исследования по поиску наиболее эффективных путей уничтожения ПХБ проводятся уже более тридцати лет научными группами многих стран [1]. Проблема выбора эффективных методов обезвреживания этих экотоксикантов до сих пор остается нерешенной, и самым востребованным является термический способ, представляющий собой сжигание экотоксикантов в присутствии кислорода [2]. На ранних этапах применения термического метода уничтожения ПХБ использовали обычное сжигание экотоксикантов в цементных печах, что приводило к образованию большого количества хлора, фосгена, полихлордибензодиоксинов (ПХДД), полихлордибензофуранов (ПХДФ) и других опасных продуктов [2].

Альтернативой термическим методам можно считать химические способы обезвреживания ПХБ, например, заместительное дехлорирование [3, 4]. Одним из методов реализации заместительного дехлорирования является нуклеофильное замещение (S_N) атомов хлора на углеводородные функциональные группы [5, 6]. Зачастую для технических смесей ПХБ осуществление реакций по механизму S_N приводит к неполной конверсии исходных соединений из-за разной реакционной способности индивидуальных конгенов, которая зависит от количества и расположения атомов хлора в структуре бифенила. Таким образом, на сегодня нет ни одного метода, позволяющего полностью уничтожить все имеющиеся ПХБ. Только их совокупность может обеспечить ликвидацию значительной части запасов этих опасных отходов.

В последнее время развивается новый комплексный подход к утилизации ПХБ посредством двух стадий: первая – химическая, вторая – термическая. В работе [7] показано, что термодеструкция технических смесей ПХБ отличается от аналогичного процесса для химически модифицированных ПХБ. По результатам термического анализа деструкции коммерческой смеси ПХБ «Совол» обнаружено, что ее нагревание сопровождалось преимущественно процессом испарения исходных конгенов, а не их термораспадом [7]. В аналогичных условиях функционализированная в условиях S_N смесь ПХБ «Совол» до смеси метокси(гидрокси)производных претерпевала и испарение, и терморазложение до летучих минеральных соединений [7]. Очевидно, что самыми перспективными замещающими группами являются гидроксигруппы, поскольку они в условиях радикального цепного механизма термодеструкции преимущественно образуют воду. Введение гидроксигрупп в молекулы ПХБ по механизму S_N и последующее терморазложение производных ПХБ будет способствовать уменьшению выбросов опасных хлорсодержащих соединений.

Цель данной работы – провести детальный сравнительный анализ поведения термической деструкции «Совол», «Трихлорбифенил» и их полученных метокси(гидрокси)- и гидроксипроизводных смесей.

Согласно поставленной цели проведен сравнительный анализ термической деструкции незамещенных смесей ПХБ «Совол» (I), «Трихлорбифенил» (II), а также их соответствующих гидрокси- (PI, PII) и метокси(гидрокси)производных (PI'', PII'') (рис. 1, а, б).

Деструкция смесей ПХБ «Совол» (I), «Трихлорбифенил» (II) и их метокси(гидрокси)- (PI'', PII'') и гидроксипроизводных (PI, PII) имеет различный характер (рис. 1). Потеря 100% массы образца происходит при 320 °С для исходных смесей «Совол» (I) и при 280 °С для «Трихлорбифенила» (II) (рис. 1, а, б). На масс-спектрах не были зарегистрированы ионные токи, что свидетельствует о протекании процесса испарения в исходных смесях «Совол» (I) и «Трихлорбифенил» (II). Поэтому небезопасно утилизировать исходные смеси ПХБ методами термической деструкции.

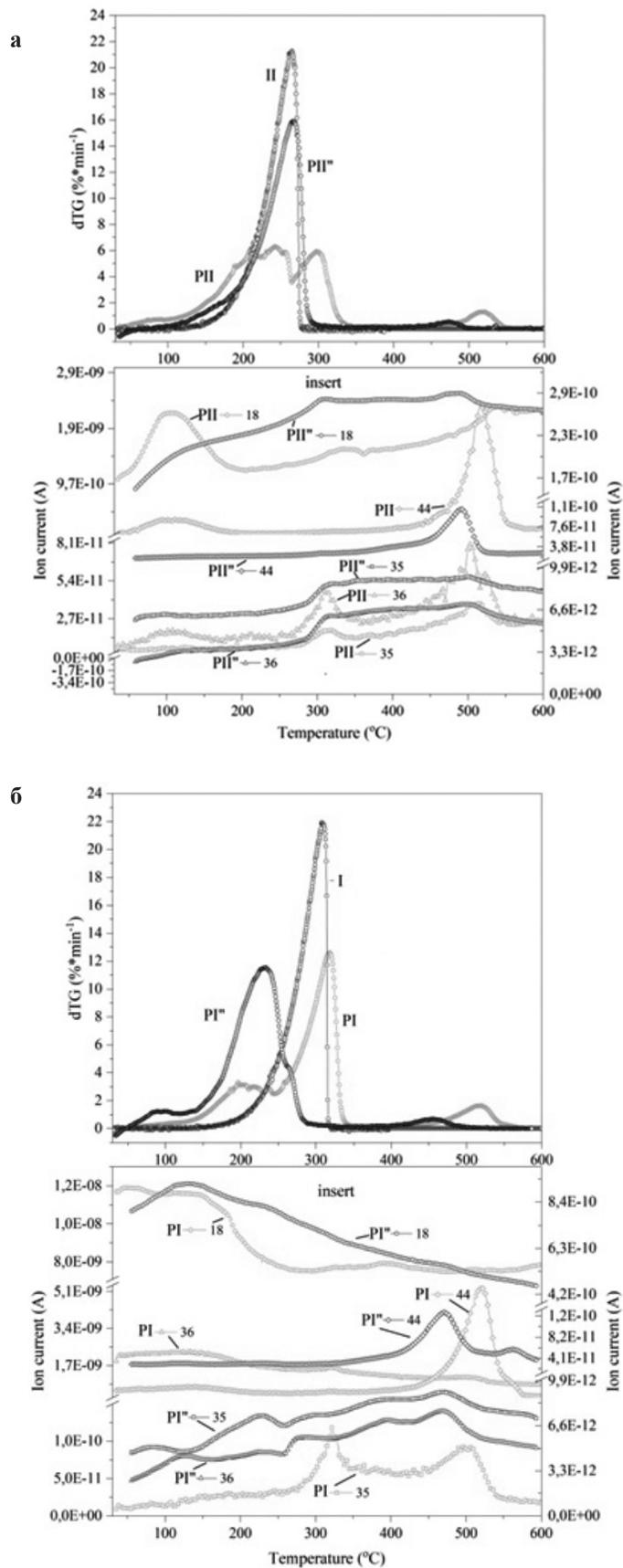


Рис. 1. Зависимости скорости изменения массы (dTГ) и масс-спектров выделяющихся газов от температуры (вставка) при нагреве в потоке воздуха: *a* – смеси ПХБ «Совол» (I) и полученных из нее производных: гидроксипроизводные (PI), метокси(гидрокси)производные (PI*); *б* – смеси ПХБ «Трихлорбифенил» (II) и полученных из нее производных: гидроксипроизводные (PII), метокси(гидрокси)производные (PII*). На вставках – масс-спектры продуктов термоллиза

При сравнительном анализе поведения термодеструкции метокси(гидрокси)- (PI'', PII'') и гидроксипроизводных (PI, PII) различия наблюдаются только на первых ступенях кривых dTG (рис. 1, а, б). Первый (при 197 °С), второй (при 318 °С) пики dTG гидроксипроизводных (PI) (рис. 1, а) и первый (211 °С), второй (242 °С) и третий (297 °С) пики гидроксипроизводных (PII) (рис. 1, б) соответствуют достаточно интенсивным пикам ионного тока с массовыми числами: 35 а.е.м. (Cl), 36 а.е.м. (HCl), 44 а.е.м. (CO₂) и 18 а. е. м. (H₂O) (рис. 1, а, б, вставки). Это свидетельствует о протекании процесса разложения продуктов реакции гидроксирования до простых соединений на протяжении всего рассматриваемого температурного интервала (от 50 до 320 °С). Для метокси(гидрокси)производных (PI'', PII'') (рис. 1, а, б) поведение (особенно для PII'') схоже с поведением незамещенных смесей ПХБ. На кривых ионного тока (рис. 1, а, б, вставки) можно наблюдать незначительной интенсивности пики газов HCl (36 а.е.м.) и Cl (35 а.е.м.). Можно предположить, что в вышеуказанном температурном диапазоне преобладает процесс испарения, а разложение соединений незначительно. Последний пик на кривых dTG для метокси(гидрокси)производных смесей (PI'', PII'') при 380 °С и гидроксипроизводных смесей (PI, PII) при 420 °С соответствует горению «коксового остатка» с выделением в газовую фазу CO₂ (44 а.е.м.), H₂O (18 а.е.м.), HCl (36 а.е.м.), Cl (35 а.е.м.) (рис. 1, а, б, вставки). Такое различие в поведении синтезированных метокси(гидрокси)- (PI'', PII'') и гидроксипроизводных (PI, PII) связано с их химическим составом (табл.).

Таблица

Содержание основных продуктов в смесях гидроксипроизводных (PI, PII) и метокси(гидрокси) – (PI'', PII'')

	Относительное содержание продуктов реакции, %			
	PI	PII	PI''	PII''
ПХБ-ОН	96	64	37,7	11,4
ПХБ-ОСН ₃	0	0	24,2	62,4
ПХБ-(ОСН ₃)(ОН)	0	0	38,1	2,1

Значение энергии разрыва связи увеличивается в ряду C_{ар}-O → C_{ар}-Cl → C_{ар}-H → C_{ар}-C_{ар} (бифенил) → C_{ар}-C_{ар} (цикл) [8]. При нагревании гидрокси- (PI, PII) и метокси(гидрокси)производных (PI'', PII'') на первых стадиях термической деструкции должно происходить разрушение самых непрочных связей: сначала метокси- (C_{ар}-ОСН₃, 415 кДж/моль) (PI'', PII'') [8], а затем гидрокси- (C_{ар}-ОН, 465 кДж/моль) (PI, PII) [8]. Однако при нагреве производных в интервале температур от 0 до 300 °С интенсивность наблюдаемых ионных токов с массовым числом H₂O (18 а. е. м.) заметно уменьшается в ряду PI → PII → PI'' → PII'' (рис. 1, а, б, вставки). Плотность энергии когезии смеси гидроксипроизводных ПХБ (PI, PII) выше, чем у метокси(гидрокси)производных (PI'', PII'') из-за образования более прочных водородных связей между O-H^{δ+}... δ-O-H в сравнении с -ОСН₂-H^{δ+}... δ-O-H. Поэтому температура кипения для PI, PII также имеет более высокие значения, чем у PI'', PII''. Согласно инкрементному подходу А. А. Аскадского, разработанному для расчета оценки температуры начала интенсивной термической деструкции полимеров, соединения с водородными связями за счет присутствия в их структуре ОН-групп имеют меньшие значения температуры начала разложения в сравнении с соединениями, их не имеющими [9]. Аналогично для гидроксипроизводных смесей (PI, PII), имеющих меньшие значения температур начала интенсивной термической деструкции, в сравнении с метокси(гидрокси)производными (PI'', PII''), регистрируются выделение воды, соединений хлора во всем температурном интервале термической деструкции (рис. 1, а, б, вставки). При термической деструкции гидроксипроизводных смесей ПХБ (PI, PII) процессы испарения не наблюдаются в отличие от метокси(гидрокси)производных (PI'', PII'').

При анализе влияния строения производных ПХБ на их термические характеристики установлено, что замещение хлора в структуре ПХБ на полярные группы, способные к образованию прочных водородных связей, приводит к существенному увеличению температуры испарения и уменьшению температуры деструкции полученных соединений (T_{деструкции} < T_{испарения}). Производные ПХБ, содержащие только ОН-группы в структуре, являются самыми перспективными производными для термолиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-24126).

Список литературы

1. Zanaveskin L. N., Averyanov V. A. // Russ. Chem. Rev. 1998. Vol. 67. №8. P. 713.
2. Zanaveskin L. N., Averyanov V. A., Treger Yu. A. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 667.
3. Noma Y., Mitsuhara Y., Matsuyama K., Sakai S. // Chemosphere. 2007. V. 68. P. 871.
4. Mitoma Y., Uda T., Egashira N., Simion C., Tashiro H., Tashiro M., Fan X. // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. P. 1216.
5. De Filippis P., Scarsella M., Pochetti F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. P. 380.
6. Kulikova T. V., Maiorova A. V., Bykov V. A., Shunyaev K. Y., Gorbunova T. I., Pervova M. G., Plotnikova K. A. // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2019. V. 16 (7). P. 3265.
7. Maiorova A. V., Safronov A. P., Kulikova T. V., Gorbunova T. I., Pervova M. G., Shunyaev K. Yu. // J. Mater. Cycles Waste Manage. 2020. Vol. 22. P. 1552.
8. Luo Yu-Ran. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. CRC Press LLC. 2003. 362 p.
9. Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное моделирование полимеров. М.: Научный мир, 1999. 544 с.

УДК 66.061.3:66.084.8:544.653:546.221:547.279:547.567:547.652.

DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.99.28.077

ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗВЛЕЧЕНИЮ И ПЕРЕРАБОТКЕ КИСЛЫХ СЕРНИСТЫХ ПРИМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

Н. Т. Берберова, Н. А. Пивоварова, В. Н. Стороженко, Е. В. Шинкарь, И. В. Смолянинов
(ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», г. Астрахань, Россия,
berberova@astu.org)

Значительное возрастание загрязнения окружающей среды, негативное изменение климата в связи с нарушением теплового баланса в атмосфере и нестабильную ситуацию на мировом энергетическом рынке относят к ряду серьезных факторов, которые вызывают необходимость повышения энергоэффективности существующих технологий. В последние годы в нефтегазовой промышленности разработаны и успешно применяются передовые низкзатратные технологические процессы по извлечению нежелательных компонентов из углеводородного топлива с последующей их утилизацией в практически полезные соединения. Разработка подобных технологий обусловлена ужесточением нормативных требований к экологическим характеристикам нефтепродуктов, что связано с потребностью компенсировать возрастающую нагрузку на окружающую среду от деятельности человека и темпов промышленного роста [1–3].

В настоящей работе предложен комплексный подход к очистке углеводородного сырья и остаточного топлива от сернистых компонентов (сероводород, низкомолекулярные тиолы) для использования данного типа отходов в синтезе биологически активных органических соединений серы. Предложены энергосберегающие способы (магнитная и ультразвуковая обработка) для интенсификации процесса очистки мазута от токсичных сернистых примесей [4–6]. Исследовано влияние скорости потока нефтяной дисперсной системы (НДС) со средним размером частиц дисперсной фазы 135 нм, времени воздействия, величины магнитной индукции, мощности ультразвукового облучения и частоты ультразвука на дисперсность мазута. Увеличение дисперсности НДС наблюдается при ультразвуковой обработке и повышении скорости потока мазута до 0,1 м/с (рис.).

Как видно из рисунка, наибольший эффект наблюдается при мощности ультразвуковой обработки 100 Вт, что сопровождается снижением среднего размера частиц на 46%. Установлена определенная взаимосвязь между дисперсностью НДС и степенью извлечения H_2S , что объясняется разрушением структуры дисперсной фазы мазута. Наиболее эффективно выделение H_2S (до 83%) из мазута происходит при магнитной индукции 0,3 Тл и скорости потока 0,1 м/с.

Для поглощения извлеченных кислых сернистых компонентов рассмотрены различные системы, включающие эффективный абсорбент – N-метилпирролидон (NMP) или адсорбенты на основе силикагеля, модифицированного карбоксилатами (пивалаты (Piv), циклобутан-1,1-дикарбоксилат «малонат», ацетаты) металлов (Ni (II), Co (II), Zn (II)). Экологически чистый и энергосберегающий адсорбционный метод реализован на модельном топливе [7]. Подобраны оптимальные условия подготовки поглотителя

(размер пор носителя, продолжительность обработки его ультразвуком в ходе модификации солями металлов) и проведения процесса демеркаптанизации (высота насыпного слоя, степень закрепления карбоксилатов, влияние природы солей). Расчетными методами обоснована эффективность адсорбции карбоксилатов переходных металлов на поверхности силикагеля. В результате модификации поверхности силикагеля карбоксилатами переходных металлов при воздействии ультразвуком получены адсорбенты, позволяющие снижать содержание токсичных сернистых компонентов в топливе до 4–6 ppm.

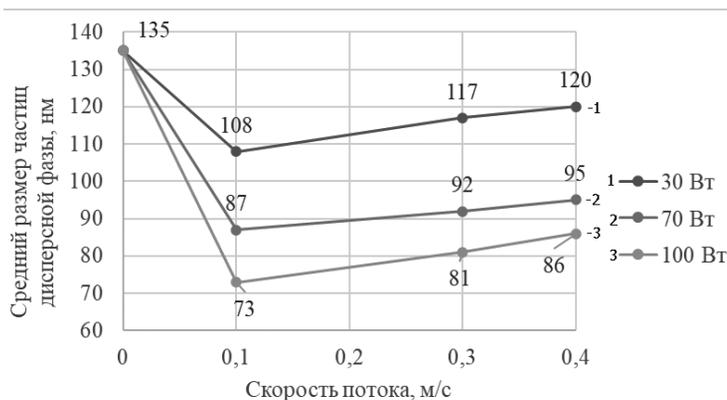


Рис. Зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы мазута от скорости потока при разных значениях мощности ультразвука (50 кГц)

Селективный растворитель NMP можно использовать в качестве среды для проведения электро- или микроволнового синтеза практически полезных органических производных серы. Исследованы превращения низкомолекулярных тиолов, содержащихся в экстракте сероочистки N-метилпирролидоном легких бензиновых фракций, при действии одноэлектронных окислителей – пространственно-затрудненных о-(имино)бензохинонов [8]. В реакциях окислительного сочетания тиолов в NMP при комнатной температуре в присутствии 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона получены несимметричные дисульфиды, содержащие алифатические и (гетеро-) ароматические фрагменты, с выходом до 81%. Альтернативным подходом к окислению тиолов до дисульфидов является медиаторный электросинтез, который позволяет генерировать активную форму медиатора в растворе при действии электрического тока, выступающего в качестве «зеленого» окислителя. Впервые предложено использовать редокс-медиаторы на основе замещенных о-аминофенолов в реакциях с тиолами для получения дисульфидов различного строения, обладающих потенциальной биологической активностью [9].

Разработан подход к утилизации сероводорода, содержащегося в мазуте и легких углеводородных фракциях, путем вовлечения в «зеленый» процесс микроволнового синтеза для получения практически полезных органических соединений серы [5]. Алициклические углеводороды, содержащие кратные связи, целесообразнее использовать для тиолирования активированной формой сероводорода, чем насыщенные и ароматические соединения. По сравнению с электросинтезом, предложенным ранее, SH-функционализация органических соединений под действием микроволнового облучения протекает при более высокой скорости. На эффективность микроволнового синтеза влияют мощность и продолжительность облучения, от которых зависит состав и соотношение продуктов реакции тиолирования.

Таким образом, проведенный мониторинг результатов обработки мазута и легких бензиновых фракций свидетельствует о целесообразности применения физических и физико-химических методов воздействия (ультразвук, магнитная обработка, электрический ток, микроволны, абсорбция селективным растворителем и применение модифицированного адсорбента) для значительного снижения содержания сернистых отходов и получения на их основе органических производных серы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-24001).

Список литературы

1. David P. T., Ross B. Technological, Market and Policy Drivers of Emerging Trends in the Diffusion of Plug-in Electric Vehicles in the U. S. // The Electricity Journal. 2015. V. 28 (7). P. 29–43.
2. Hallale N. Burning bright – Trends in process integration // Chemical Engineering Progress. 2001. V. 97 (7). P. 30–41.
3. Dörr M., Wahren S., Bauernhansl T. Methodology for Energy Efficiency on Process Level // Procedia CIRP. 2013. V. 7. P. 652–657.

4. Пивоварова Н. А., Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В., Акишина Е. С. Перспективные технологии удаления и утилизации сероводорода из мазута // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. №8. Р. С. 39–53.
5. Meshalkin V., Shinkar'E., Berberova N., Pivovarova N., Ismagilov F., Okhlobystin A. Logical-Information Model of Energy-Saving Production of Organic Sulfur Compounds from Low-Molecular Sulfur Waste Fuel Oil // Energies. 2020. V. 13 (20). P. 5286–5308.
6. Pivovarova N. A., Vlasova G. V., Akishina E. S., Ryzhova M. V. Relationship between the Degree of Dispersion of Fuel Oil and the Degree of Removal of Hydrogen Sulfide from It // Pet. Chem. 2020. V. 60 (6). P. 716–721.
7. Okhlobystin A. O., Eremenko I. L., Storozhenko V. N., Oleinikova K. V., Kamyshnikova A. S., Pashchenko K. P., Shinkar'E. V., Zorina-Tikhonova E. N., Kiskin M. A., Baranchikov A. E., Kottsov S. Yu. and Berberova N. T. Removal of Acidic Sulfur-containing Components from Gasoline Fractions and their Simulated Analogs Using Silica Gel Modified with Transition Metal Carboxylates // ACS Omega. 2021. ao-2021-02777e.
8. Бурмистрова Д. А., Смолянинов И. В., Берберова Н. Т. Направленное окислительное сочетание тиолов в синтезе несимметричных дисульфидов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. №5. С. 990–995.
9. Burmistrova D. A., Galustyan A., Smolyaninov I. V., Berberova N. T. Substituted o-Aminophenols as Redox-Mediators in the Thiol Oxidation to Unsymmetrical Disulfides // Journal of the Electrochemical Society. 2021. V. 168. №5. 055501.

УДК 66.081:661.63. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.18.17.078

ПЕРЕРАБОТКА МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ СОРБЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ

Э. П. Локшин, О. А. Тареева

(ИХТРЭМС им. И. В. Тананаева ФГБУ ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, lokshin.ep@gmail.com)

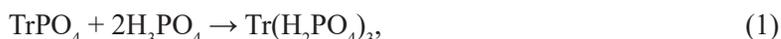
Для России монацит как редкоземельное сырье не характерен. Однако существует необходимость переработки хранящегося в районе Красноуфимска монацита. Специалистам известны используемые в мировой практике технологии переработки монацитовых концентратов [1], их достоинства и недостатки. Поиск более эффективных технических решений, направленных на сокращение расхода материалов и, как следствие, количества образующихся отходов, представляет практический интерес.

Нами исследована возможность и целесообразность применения для переработки монацитового концентрата метода сорбционной конверсии [2].

Использовавшийся монацитовый концентрат содержал (масс. %): 53,6 Σ Tr₂O₃; 22,5 P₂O₅; 3,92 ThO₂; 0,31 UO₂; 0,7 Na₂O; 0,08 K₂O; 0,22 MgO; 3,31 CaO; 0,02 SrO; 1,39 Al₂O₃; 6,68 Fe₂O₃; 10,7 SiO₂; 4,16 TiO₂; 3,03 ZrO₂; 0,11 Nb₂O₅; 0,07 Ta₂O₅; 0,084 MnO.

В образце концентрата содержание кальция, титана, железа и кремния намного больше, чем обычно [3], указывая на повышенное содержание акцессорных ильменита и кальциевых алюмосиликатов. Гранулометрический состав монацитового концентрата: 14,8% крупностью +0,1 мм; 39,4% крупностью +0,07 мм; 40,7% крупностью +0,05 мм; 5,1% крупностью –0,05 мм. Для ряда опытов концентрат дополнительно измельчили в планетарной мельнице «Активатор 2 SL» до крупности 100% –0,05 мм.

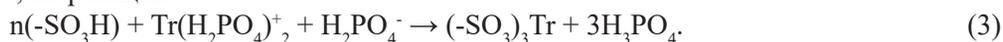
В основу положены следующие соображения. В фосфорнокислых растворах монацит слабо растворим по реакции:



при этом имеет место диссоциация:



Одновременно по сходной схеме растворяются содержащиеся в монаците радионуклиды и другие примеси. Сульфокатионит при температуре 20–85 °С эффективно сорбирует РЗЭ из фосфорнокислых растворов [4], вероятно, по реакции:



Сорбция РЗЭ из раствора создает условия для продолжения разложения монацита. В качестве продуктов будут получаться содержащий РЗЭ и катионные примеси сорбент, фосфорнокислый раствор, не разлагающиеся в фосфорной кислоте акцессорные минералы.

Увеличение концентрации $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4})$ разнонаправленно влияет на эффективность сорбционной конверсии, с одной стороны, повышая растворимость фосфатов РЗЭ, а с другой, как следует из реакции

(3), уменьшая эффективность сорбции РЗЭ. Также разнонаправленно влияет повышение температуры: ускоряет диффузионные процессы, способствуя ускорению растворения монацита, однако снижает растворимость фосфатов РЗЭ, что, напротив, затруднит его растворение.

Навеску монацитового концентрата и заданное количество сульфокатионита КУ-2-8чС (ГОСТ 20298-74) помещали в раствор H_3PO_4 «х. ч.» (ГОСТ 6552-80) заданной концентрации $C_{H_3PO_4}$. Пульпу выдерживали определенное время при заданной температуре, перемешивая. Расход сорбента оценивали в процентах от теоретически необходимого для полной сорбции катионов концентрата в предположении, что они сорбируются в виде Me^{n+} . После взаимодействия пульпу отделяли от сорбента на сетчатом фильтре, из пульпы фильтрованием отделяли твердый остаток. Маточный раствор и твердый остаток анализировали на содержание катионов аттестованным масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США)).

В предварительных опытах (условия: $C_{H_3PO_4} = 30-40$ масс. %, температура 40–80 °С, продолжительность 13–16 ч, Ж:Т = 40:1, расход сорбента 200–300%) было достигнуто 38–50%-ное разложение концентрата. Рентгенофазовым анализом в осадках определялся только монацит. Измельчение в планетарной мельнице практически не влияло на степень разложения.

Типичный состав нерастворившегося остатка (масс. %): 36,14 ΣTr_2O_3 ; 0,55 Na_2O ; 0,1 K_2O ; 0,3 MgO ; 2,55 CaO ; 0,01 SrO ; 2,23 Al_2O_3 ; 8,2 Fe_2O_3 ; 11,8 SiO_2 ; 7,55 TiO_2 ; 3,75 ZrO_2 ; 0,15 Nb_2O_5 ; 4,2 ThO_2 и 0,4 UO_2 . По сравнению с исходным концентратом он обеднен РЗЭ, обогащен алюминием, железом, кремнием и особенно титаном.

Содержание РЗЭ в растворе было намного меньше равновесной растворимости фосфатов РЗЭ. Следовательно, лимитирующей стадией являлась не сорбция РЗЭ, а растворение монацита. Показано, что растворение тормозилось образующимися в процессе на поверхности зерен монацита пленками гелированной кремнекислоты, блокирующими доступ фосфорной кислоты к поверхности частиц монацита.

При введении в фосфорнокислый раствор фтор-иона в количестве 100% от стехиометрически необходимого для образования комплексов MeF_6^{3-} ($Me = Al, Fe$) и MeF_6^{2-} ($Me = Si, Ti, Zr, Th$) сорбентом поглощено 94,1% РЗЭ (табл. 1).

Остаток содержал (масс. %): 27,4 ΣTr_2O_3 ; 0,51 Na_2O ; 0,16 K_2O ; 0,19 MgO ; 1,1 CaO ; 1,13 Al_2O_3 ; 3,35 Fe_2O_3 ; 4,8 TiO_2 ; 0,02 ZrO_2 ; 2,44 ThO_2 ; 0,18 UO_2 ; 17,6 P_2O_5 , а маточный фосфорнокислый раствор ($мг \cdot л^{-1}$): 25,5 ΣTr_2O_3 ; 14,7 Na_2O ; 2,5 K_2O ; 8,8 MgO ; 125 CaO ; 103 Al_2O_3 ; 518 Fe_2O_3 ; 3880 SiO_2 ; 299 TiO_2 ; 15,8 ZrO_2 ; 53,9 ThO_2 и 4,2 UO_2 . Удельная эффективная радиоактивность фосфорнокислого раствора 0,16 КБк $\cdot кг^{-1}$.

Таблица 1

Распределение основных компонентов между продуктами, полученными при сорбционной конверсии с введением HF

Продукт	Распределение между продуктами, отн. %							
	ΣTr	Th	U	Na	K	Mg	Ca	Sr
Сорбент	94,1	79,6	80,4	71,2	48,0	51,1	58,7	73,5
Раствор	0,5	13,8	13,5	21,0	31,2	39,9	37,7	16,5
Остаток	5,4	6,6	6,1	7,8	20,8	9,0	3,6	10,0
	Al	Fe	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Mn
Сорбент	17,3	17,1	15,9	93,4	71,5	28,0	44,4	82,3
Раствор	74,0	77,6	71,9	1,1	19,5	62,5	48,5	12,5
Остаток	8,7	5,3	12,2	1,5	9,0	9,5	7,1	5,2

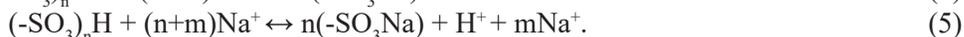
Обычно монацитовые концентраты содержат не более 4 масс. % SiO_2 [3]. Поэтому при их переработке количество образующегося геля кремнекислоты недостаточно для образования пленок, и введение в фосфорнокислый раствор соединений фтора не требуется.

Как видно из таблицы 2, эффективная десорбция РЗЭ и большинства примесей достигается при 20 °С растворами 5 М NaCl или 5 М $NaNO_3$, а тория при 80 °С. Проведение десорбции в колонном режиме значительно повышает эффективность десорбции.

**Зависимость эффективности статической десорбции от условий проведения
(отношение объемов раствора и сорбента 4:1, продолжительность 2 часа)**

Десорбент	t, °C	Десорбция, отн. %									
		K	Mg	Ca	Sr	Al	Ti	Fe	ΣTr	Th	U
5 М NaCl	20	90,2	84,0	94,3	87,2	78,2	3,7	68,7	72,9	10,6	8,6
	80	58,8	55,5	66,9	65,7	72,5	1,5	3,9	41,4	76,6	12,2
5 М NaNO ₃	20	91,4	84,5	93,0	81,9	77,2	3,3	50,7	61,8	8,9	4,2
	80	90,0	45,7	69,3	72,9	68,8	1,4	15,1	29,0	76,7	7,3

При десорбции осаждение гидроксидов алюминия, железа, титана, тория, урана не происходило из-за повышения кислотности элюатов с $\approx 6,7$ до $0,1-0,6$ из-за реакций:



Реакция (5) имеет место, так как степень заполнения сорбированными катионами сорбционной обменной емкости сульфокатионита в процессе сорбционной конверсии меньше 100%.

Для выделения РЗЭ из элюатов использовали гидролитическое осаждение гидроксидов или карбонатов РЗЭ их нейтрализацией гидроксидом или карбонатом натрия.

С помощью эффекта Тиндаля найдено, что образование зародышей твердой фазы начинается уже при $\text{pH} = 1,6-1,8$. Эффективность отделения РЗЭ от примесей, особенно тория, резко возросла при нейтрализации элюатов сплавами $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaNO}_3$ и NaOH-NaNO_3 .

Для достижения эффективного разделения содержащихся в растворе компонентов на групповые концентраты при минимальном расходе сплавов целесообразно сначала нейтрализовать раствор концентрированными растворами Na_2CO_3 или NaOH до $\text{pH} = 1,6-1,8$, продолжить нейтрализацию сплавами $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ или $\text{NaNO}_3\text{-NaOH}$, осаждая при $\text{pH} = 4,4$ радиоактивный кек, и при $\text{pH} = 7,35-7,5$ концентрат РЗЭ. При дальнейшей нейтрализации элюата содовым раствором при $\text{pH} = 9,0$ достигается осаждение кальция. После подкисления до $\text{pH} = 7$ элюирующий раствор годен для использования в обороте.

Основная часть образующегося фосфорнокислого раствора используется в обороте, а часть необходимо утилизировать, например, для производства удобрений. При необходимости катионные примеси из них могут быть удалены контрольной сорбцией сульфокатионитом. В случае использования добавок фтора его основная часть из фосфорной кислоты может быть удалена в виде Na_2SiF_6 известными методами, например [5].

Список литературы

1. Gupta C. K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths. New York, NY: CRC Press, 2005. 522 с.
2. Локшин Э. П. Сорбционная конверсия – перспективный метод переработки редкоземельного сырья // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 2. Ч. 1. Апатиты: КНЦ РАН, 2018. № 1 (9). С. 154–159. DOI:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.154-159.
3. Информационно-аналитический электронный ресурс. URL: <http://www.monazite.ru/monazite>.
4. Патент 2465207 РФ. Способ извлечения лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты / Локшин Э. П., Тареева О. А. Опубл. 27.10.2012. Бюл. 30.
5. Hou Lin-lin, Chen Jing. Изучение условий дефторирования экстракционной фосфорной кислоты методом осаждения // Appl. Chem. Ind. 2007. V. 36. № 12. P. 1187–1189.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО РАСТВОРА

М. А. Торопчина, О. С. Зубкова, Э. Ю. Георгиева

(Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, toropchina_maria@bk.ru)

Известно, что на мировом рынке Россия является одним из крупнейших нефтегазовых экспортеров. Однако не следует забывать о лидерских позициях в других отраслях промышленности, в частности в добыче алмазов.

Месторождение им. М. В. Ломоносова разрабатывается с 2003 года, обогатительная фабрика Ломоносовского ГОКа действует с 2005 года [1]. За время работы предприятия образовалось огромное количество производственных отходов: отвалов пустой породы и хвостов с обогатительной фабрики. Хвосты представляют собой глинистый шлам с высоким содержанием песка и глинистого минерала сапонита. По данным на конец 2020 года, на участке хвостового хозяйства суммарно уложено 32,83 млн т отходов. Кроме того, запланировано создание новой, четвертой, карты намыва хвостохранилища. Очевидно, что перед предприятием стоит проблема утилизации отходов обогащения алмазоносной породы, наносящих ущерб окружающей среде.

Силикат-глыба содосульфатная является отходом производства глинозема из бокситов комбинированным методом: параллельные линии спекания и Байер-процесса. Содосульфатная силикат-глыба образуется в результате взаимодействия добавляемой соды и содержащейся в бокситах примеси серы.

Исследования, направленные на поиск путей утилизации отходов обогащения алмазоносной руды, ведутся от начала работы ГОКа по настоящее время [2–4]. Но ни один из предложенных способов утилизации шлама до сих пор не нашел практического применения. Коллектив авторов выдвинул предположение о возможности использования глинистого шлама в качестве основы для получения буровой промысловой жидкости. Для подтверждения этого предположения был проведен ряд экспериментов: определение минерального состава взвесей глинистого шлама, исследование реологических и фильтрационных свойств исходной суспензии и суспензии при добавлении химических реагентов, химический состав добавки для улучшения реологических свойств раствора.

Для определения минерального состава твердой фазы суспензии был использован прибор XRD 7000, принцип работы которого основан на явлении рентгеновской дифракции. Результаты анализа показали, что свыше 50% твердых частиц представлены глинистыми минералами (каолинит, сапонит, серпентин, бейделлит). Интерпретация полученных данных проведена с помощью справочников В. Г. Фёкличева и В. И. Михеева, а также электронной базы ruff.info [5–7]. Как правило, в состав буровых растворов на водной основе в качестве структурообразующего вещества включают бентонитовый глинопорошок. Минерал бентонит относится к группе монтмориллонита, как и сапонит, составляющий большую часть взвешенных частиц суспензии. Особенность данной группы минералов состоит в том, что они обладают выраженными катионо-обменными свойствами и, как следствие, способностью к набуханию [8]. Силикат-глыба содосульфатная, полученная с Богословского алюминиевого завода (г. Краснотурьинск, Свердловской обл.), имеет следующий химический состав: 69,6% Na_2SO_4 ; 21,0% Na_2CO_3 ; 1,9% Al_2O_3 ; остальное H_2O [9].

Основными реологическими свойствами, регламентируемыми для буровых растворов, являются плотность (ρ), статическое напряжение сдвига (CHC , CHC_{10}), условная вязкость (УВ). Плотность определялась с помощью рычажных весов Fann 140, статическое напряжение – с использованием ротационного вискозиметра Fann Model 35. Для определения условной вязкости был применен вискозиметр ВБР-1. К фильтрационным свойствам относятся водоотдача (В) и толщина фильтрационной корки (К). Значение этих показателей было найдено с помощью фильтр-пресса НРНТ Fann 175СТ [10].

Прежде всего, перечисленные выше показатели были определены для шести проб сапонитовой суспензии с содержанием твердых частиц 10, 21, 42, 66, 88, 100 г/л. Пробы были получены путем разбавления исходного шлама с концентрацией твердых веществ 132 г/л. В таблице 1 представлены результаты опытов, в которых исследовалась пульпа с содержанием твердых веществ 88 и 100 г/л, так как их показатели наиболее близки к требованиям, предъявляемым к буровым растворам.

Стабильность суспензии при добавлении химических реагентов проверялась путем суточного отстаивания для проб с содержанием твердых частиц 50 г/л и 85 г/л, также полученных при разбавлении. Используемые реагенты: сернокислый кальций, сернокислый калий, кальция алюмосиликат, содосуль-

фатная силикат-глыба, жидкое стекло. Результаты показали, что наиболее стабильна суспензия с большим содержанием твердых веществ при добавлении любого из реагентов. В пробах с содержанием взвешенных веществ 85 г/л объем воды, выделившийся из суспензии после суточного отстаивания, равен нулю.

Таблица 1

Результаты определения физических свойств сапониновой пульпы

Определяемый показатель	88 г/л твердого в пульпе	100 г/л твердого в пульпе
Плотность (ρ)	1,055 г/см ³	1,060 г/см ³
СНС ₁	5 Па	5 Па
СНС ₁₀	10 Па	10 Па
Условная вязкость (УВ)	18 с	20 с
Водоотдача (В)	24 см ³ /30 мин	22 см ³ /30 мин
Толщина фильтрационной корки (К)	1 мм	1 мм

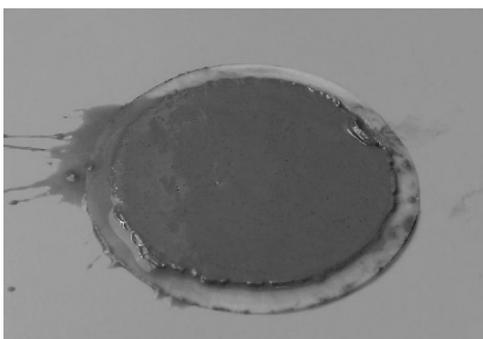


Рис. Результат определения водоотдачи сапониновой суспензии

Для повышения значения СНС был проведен опыт с использованием содосульфатной силикат-глыбы. Содержание твердых веществ в суспензии составило 85 г/л, масса добавляемого реагента варьировалась от 2 до 10 г. Опыт показал, что с увеличением массы данного реагента рассматриваемые показатели возрастают и находятся в диапазоне допустимых значений. При добавлении 10 г определяемые показатели превышают допустимые значения. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты опыта с силикат-глыбой содосульфатной

Масса силикат-глыбы содосульфатной, г	ρ , кг/м ³	УВ, с	СНС ₁ (10 с), Па	СНС ₁₀ (10 мин), Па	В, см ³ /30 мин
2	1050	18	4	7	34
5	1070	21	10	20	36
7	1070	23	15	25	36
10	1060	92	33	35	42

Таким образом, проведенные исследования подтверждают возможность использования отходов обогащения алмазонасной породы в качестве основы буровой промывочной жидкости при подборе реагентов для достижения требуемых параметров. Добавление силикат-глыбы содосульфатной способствует увеличению показателей СНС и СНС₁₀, улучшая тем самым реологические свойства технического раствора. Однако это приводит к повышению показателя фильтрации. Следовательно, разработка новых улучшенных составов на базе полученных результатов является перспективным направлением для дальнейших исследований.

Список литературы

1. Official web-site PSC «Severalmaz». URL: <http://www.severalmaz.ru/o-kompanii/istoria>.
2. Pashkevich M. A., Alekseenko A. V. Reutilization prospects of diamond clay tailings at the Lomonosov mine, Northwestern Russia // Minerals. 2020. V. 10. P. 517–517.
3. Romanov E. M., Nakvasina E. N., Kosareva E. N. Application of water suspension on sod-weakly podzolic sandy loam cultivated soil as a meliorant // Bulletin of the Krasnoyarsk State Agrarian University. 2020. V. 8. P. 9–17.

4. Oblitsov Yu. A., Rogalev V. A. Perspective directions of utilization of diamond-bearing rock enrichment waste from the Lomonosov deposit // Notes of the Mining Institute. 2012. V. 195. P. 163–167.
5. Feklichev V. G. Diagnostic constants of minerals. Handbook. Moscow, 1989. 479 p.
6. Mikheev V. I. Radiometric determinant of minerals. Moscow, 1957. 868 p.
7. Rruff-Integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. URL: <http://rruff.info>.
8. Zubkova O. S. Complex processing of saponite ores with the addition of alkaline aluminosilicate raw material: diss. of cand. of tech. sciences: 05.17.01. Saint-Petersburg, 2020. P. 131.
9. Ibragimov R. A., Izotov V. S., Khuziakhmetov R. H. Using sulfate-soda mixture as a hardening accelerator in heavy concrete technology // Bulletin of the Technological University. 2015. V. 18. P. 167–170.
10. Korshak A. A., Shammazov A. M. Fundamentals of oil and gas business. Textbook for universities. Ufa, 2001. 544 p.

УДК 66.014:66.081:66.092-977. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.14.70.080

ПРИМЕНЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ОТХОДОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М. Ю. Назаренко

*(ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», г. Санкт-Петербург, Россия,
nazarenko_myu@pers.spmi.ru)*

В настоящее время разработка эффективных и экономичных способов использования местных низкосортных ресурсов твердых горючих ископаемых является актуальным направлением исследований во многих странах. Благодаря своему специфическому составу и свойствам горючие сланцы представляют интерес для получения продуктов в различных областях промышленности (химическая, энергетическая, металлургическая, нефтехимическая и др.) [1–2].

Горючие сланцы – это низкосортное сырье, содержащее органическое вещество (кероген) с большим количеством неорганических веществ. Основная особенность органического вещества горючих сланцев – это высокое атомное соотношение Н/С (в среднем 1,7), благодаря которому становится возможным получение широкого спектра жидких продуктов (бензинов, компонентов моторных топлив, лаков и др.). Главная проблема данного сырья – образование большого количества сланцезольных отходов (до 50% от общей массы сырья) [3–4]. Поиск путей использования не только органической составляющей горючих сланцев, но и неорганической может позволить увеличить эффективность переработки такого низкосортного сырья.

Известно более 600 месторождений горючих сланцев в различных регионах мира: Европа, страны СНГ, Африка, Средний Восток, Австралия, Китай, США и др. В таблице 1 представлены данные о нескольких крупнейших месторождениях данного низкосортного сырья [4–5]. Необходимо отметить, что горючие сланцы различных месторождений отличаются по своему химическому составу неорганической составляющей друг от друга преобладанием определенных оксидов. Помимо этого, в зависимости от месторождения отличается и содержание органической части, например, содержание органического вещества горючих сланцев месторождений Швеции и Израиля составляет порядка 21% масс., Таиланда – 43,6% масс., в Эстонии, России и Казахстане достигает 50% масс.

Исходя из вышесказанного, целью данной работы было комплексное изучение свойств и состава горючих сланцев Ленинградского месторождения, учитывая не только органическую составляющую, но и неорганическую. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ состава (элементный, оксидный, минеральный) неорганической составляющей горючих сланцев, свойств (физические, физико-химические), а также их изменение в зависимости от температуры;
- оценка возможности использования сланцезольного остатка в качестве каталитической добавки совместной переработки с углеводородным сырьем;
- оценка применения остатков от термической переработки горючих сланцев (оксидной составляющей и сланцезольного остатка) в качестве флюсующей добавки для получения различных металлов;

Таблица 1

Крупнейшие месторождения горючих сланцев в мире

Месторождение	Страна	Запасы, 10 ⁹ т
Грин-Ривер	США	213,000
Оленекский бассейн	Россия	24,000
Конго	Д. Р. Конго	14,310
Ирати	Бразилия	11,448
Сицилия	Италия	9,015
Ленинградское	Россия	3,600
Вади-Магаре	Япония	2,149
Граптолитический Аргиллит	Эстония	1,900
Тимахдит	Марокко	1,719
Коллингвуд	Канада	1,717

В качестве объекта исследования были выбраны горючие сланцы Прибалтийского бассейна Ленинградского месторождения, а также сланцезольный остаток термических процессов их переработки. Для изучения свойств и состава исследуемого материала применялись следующие методики: влажность определялась согласно ГОСТ 33503-2015, зольность по ГОСТ 22692, выход летучих веществ по ГОСТ Р 55660, плотность по ГОСТ 10220-82. Пример методов исследования, используемых в данной работе для изучения свойств и состава объектов исследования, представлен в таблице 2.

Таблица 2

Пример используемых методов исследования

Наименования показателя	Метод контроля
Реакционная способность поверхности	Индикаторный метод с помощью индикаторов с различным значением рКа
Удельная площадь поверхности	На анализаторе удельной поверхности NOVA3200e методом БЭТ (Брюнер – Эммет – Теллер).
Условный оксидный состав	С использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Epsilon3 PANalitical
Минеральный состав	С помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-6
Твердость	ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников»

На основе проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Получены данные о химическом, оксидном и минеральном составе неорганической составляющей горючих сланцев Ленинградского месторождения, а также их изменениях в зависимости от температуры. Изучен состав сланцезольного остатка термических процессов переработки горючих сланцев.
2. Изучена возможность использования сланцезольного остатка в качестве минералсодержащего адсорбента для очистки воды от органических загрязнений (степень очистки составляет до 90%). Свойства полученного адсорбента оценены согласно требованиям, описанным в ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зернистые».
3. Проведена оценка использования оксидной составляющей неорганической части горючих сланцев Ленинградского месторождения в качестве флюсующей добавки в процессах получения меди, кобальта и никеля.
4. Установлено каталитическое влияние неорганической составляющей горючих сланцев и сланцезольного остатка на термические процессы переработки жидкого и твердого углеводородного сырья (нефти, нефтяных остатков, бурых углей).

Работа выполнена при поддержке стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, проект СП-1275.2021.1 «Установление физико-химических закономерностей, химизма и механизма процесса полукоксования низкосортных видов твердых горючих ископаемых (горючих сланцев и бурых углей)».

Список литературы

1. Воробьев В. Я., Ильясов В. Н., Меркулов О. И. Перспективы освоения волжских горючих сланцев // Геология нефти и газа. 2017. № 1. С. 57–83.
2. Yihdego Y., Salem H. S., Kafui B. G., Veljkovich Z. Economic geology value of oil shale deposits: Ethiopia (Tigray) and Jordan // Energy sources, part A: Recovery, utilization and environmental effects. 2018. Vol. 40. № 17. P. 2079–2096.
3. Comparison of the composition of gasoline fractions obtained by semicoking of kukersite oil shale in kiveter and petroter systems / N. I. Petrovich, N. N. Ostroukhov, V. V. Vasilyev, E. V. Salamatova, V. M. Strakhov // Coke and Chemistry. 2018. Vol. 61. № 10. P. 401–407.
4. Comparison of chemical and physical activation processes at obtaining absorbents from Moroccan oil shale/ M. Ounam, A. Abourriche, S. Mansouri, M. Mouiya, A. Benhammou, Y. Abouliatin, Y. El. Hafiane, H. Hannache, M. Birot, R. Pailler, R. Naslain // Oil Shale. 2020. Vol. 37. № 2. P. 139–157.
5. Шабаров А. Н., Николаева Н. В. Комплексное использование отходов переработки теплоэлектростанций // Записки горного института. 2016. Т. 220. С. 607–612.

УДК 541.135. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.23.87.081

ТЕРМОДИНАМИКА И КОЭФФИЦИЕНТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ПАРЫ Dy/U НА Ga-ЭЛЕКТРОДЕ В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ 3LiCl-2KCl И NaCl-2CsCl

А. В. Новоселова^{1,2}, В. В. Смоленский^{1,2}, В. А. Волкович², А. Л. Бове^{1,2}

(1 – Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, alena_novoselova@list.ru; 2 – Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия)

Радиологическая опасность отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) заключается в наличии в нем минорных актинидов (Np, Am, Cm) и некоторых долгоживущих продуктов деления (Cs, I, Tc). Если эти элементы эффективно отделить от ОЯТ и преобразовать в короткоживущие или стабильные изотопы, радиологическая опасность их хранения значительно снизится. Пирохимический процесс переработки отработавшего ядерного топлива представляет собой перспективную альтернативу существующему гидрометаллургическому методу с последующей трансмутацией долгоживущих радионуклидов. Его основные преимущества заключаются в высокой радиационной стойкости расплавленных солей и жидких металлов. Это позволяет перерабатывать высокоактивное топливо с коротким временем выдержки.

Лантаноиды являются нейтронными ядами и представляют собой наиболее опасные продукты деления, поэтому их отделение от базовых компонентов топлива при переработке ОЯТ является обязательным. В работе изучены основные термодинамические свойства и коэффициенты разделения пары Dy/U на галлиевом электроде в расплавленных эвтектиках 3LiCl-2KCl и NaCl-2CsCl в диапазоне температур 723–923 К стационарными методами на потенциостате-гальваностате AUTOLAB 302N с программным обеспечением (NOVA 1.11).

Равновесные электродные потенциалы диспрозия, урана и их сплавов с галлием в расплавленных растворах LiCl-KCl-MeCl₃ и NaCl-CsCl-MeCl₃ (где Me = Dy, U) определяли методом потенциометрии с разомкнутой цепью.

Для характеристики электрохимического поведения сплавов были рассчитаны их условные стандартные потенциалы с использованием программного обеспечения Origin Pro (версия 7.5). Полученные температурные зависимости аппроксимируются прямыми линиями (1–4) и графически представлены на рисунке 1.

$$E_{Dy(Ga)}^{**} = -(2,726 \pm 0,007) + (3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,009 \text{ В} \quad 3LiCl-2KCl \quad (1)$$

$$E_{Dy(Ga)}^{**} = -(3,092 \pm 0,006) + (3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,005 \text{ В} \quad NaCl-2CsCl \quad (2)$$

$$E_{U(Ga)}^{**} = -(2,565 \pm 0,004) + (4,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,003 \text{ В} \quad 3LiCl-2KCl \quad (3)$$

$$E_{U(Ga)}^{**} = -(2,812 \pm 0,005) + (3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,005 \text{ В} \quad NaCl-2CsCl \quad (4)$$

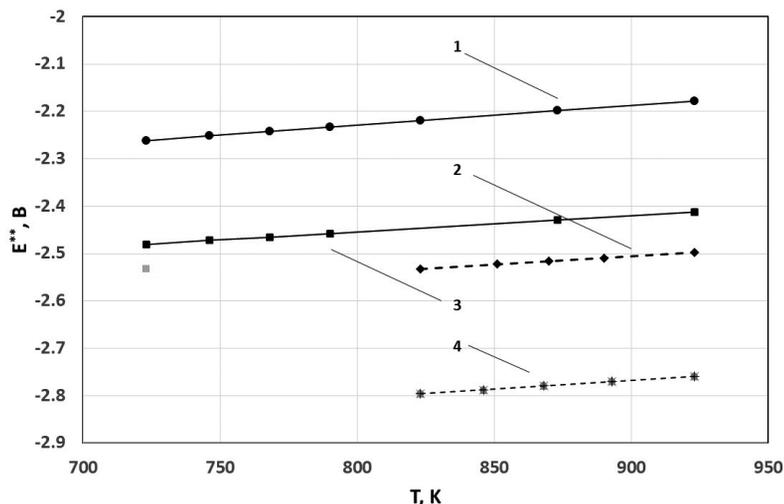


Рис. 1. Температурные зависимости условных стандартных потенциалов сплавов:
 1 – условный стандартный потенциал сплава U(Ga) в расплаве LiCl-KCl-UCl₃;
 2 – условный стандартный потенциал сплава U(Ga) в расплаве NaCl-CsCl-UCl₃;
 3 – условный стандартный потенциал сплава Dy(Ga) в расплаве LiCl-KCl-DyCl₃;
 4 – условный стандартный потенциал сплава Dy(Ga) в расплаве NaCl-CsCl-DyCl₃

Зависимости условных электродных потенциалов пар Dy(III)/Dy и U(III)/U от температуры представлены выражениями (5–8):

$$E_{Dy(III)/Dy}^* = -(3,401 \pm 0,009) + (6,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,007 \text{ В} \quad 3LiCl-2KCl \quad (5)$$

$$E_{Dy(III)/Dy}^* = -(3,827 \pm 0,005) + (6,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,003 \text{ В} \quad NaCl-2CsCl \quad (6)$$

$$E_{U(III)/U}^* = -(3,051 \pm 0,006) + (7,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,003 \text{ В} \quad 3LiCl-2KCl \quad (7)$$

$$E_{U(III)/U}^* = -(3,357 \pm 0,004) + (7,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,003 \text{ В} \quad NaCl-2CsCl \quad (8)$$

Коэффициенты активности Dy и U в жидких галлиевых сплавах в растворителях разного состава рассчитывали по уравнению (9). Их температурные зависимости описываются уравнениями (10–13):

$$\lg \gamma_{Me(\text{сплав})} = \frac{nF}{2,303RT} (E_{Me(III)/Me}^* - E_{Me(\text{сплав})}^{**}) \quad (9)$$

$$\lg \gamma_{Dy(Ga)} = 4,24 - \frac{10224}{T} \pm 0,12 \quad 3LiCl-2KCl \quad (10)$$

$$\lg \gamma_{Dy(Ga)} = 4,54 - \frac{11133}{T} \pm 0,14 \quad NaCl-2CsCl \quad (11)$$

$$\lg \gamma_{U(Ga)} = 5,15 - \frac{7361}{T} \pm 0,14 \quad 3LiCl-2KCl \quad (12)$$

$$\lg \gamma_{U(Ga)} = 6,36 - \frac{8397}{T} \pm 0,13 \quad NaCl-2CsCl \quad (13)$$

Низкие значения коэффициентов активности указывают на сильное взаимодействие между диспрозием (ураном) и жидким галлием. Повышение температуры приводило к упорядочению системы.

Эффективность электрохимического разделения металлов во время их осаждения на катоде характеризуется величиной коэффициента разделения Θ , который равен:

$$\lg \theta_{Dy/U} = \frac{3F}{2,303RT} (E_{U(Ga)}^{**} - E_{Dy(Ga)}^{**}) \quad (14)$$

Полученные политермы коэффициентов разделения пары Dy/U аппроксимируются прямыми линиями и графически представлены на рисунке 2.

$$\lg \theta_{Dy/U} = 1,21 + \frac{2438}{T} \pm 0,04 \quad 3LiCl-2KCl \quad (15)$$

$$\lg \theta_{Dy/U} = -0,45 + \frac{4375}{T} \pm 0,07 \quad NaCl-2CsCl \quad (16)$$

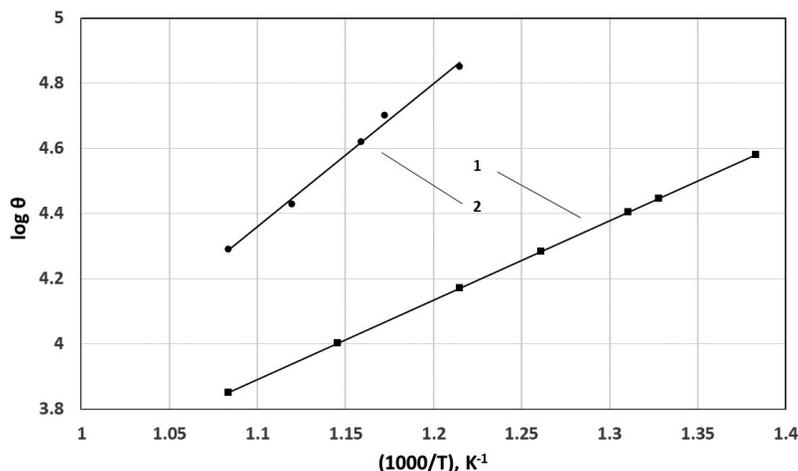


Рис. 2. Коэффициенты разделения диспрозия от урана на галлиевом электроде в расплавах 3LiCl-2KCl (1) и NaCl-2CsCl (2) в зависимости от температуры

Коэффициенты разделения пары Dy/U в расплавленных хлоридах щелочных металлов указывают на то, что диспрозий будет находиться в основном в солевой фазе, а уран – в жидкометаллической. Кроме того, более эффективное разделение лантаноидов от актинидов наблюдается при низких температурах. Коэффициенты разделения уменьшаются с ростом температуры благодаря энтропийному фактору.

Анализ экспериментальных данных показывает, что данные системы представляют интерес для будущих инновационных технологий утилизации ядерных отходов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.

УДК 541.183. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.85.40.082

СЕЛЕКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ ХИМИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ

А. В. Шапошник, А. А. Звягин, П. В. Москалев

(ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, г. Воронеж, Россия, a.v.shaposhnik@gmail.com)

Непрерывный мониторинг воздушной среды является одним из необходимых требований безопасности для современных отраслей промышленности, использующих в своем производственном цикле токсичные газы, даже низкие концентрации которых могут представлять опасность для здоровья и жизнедеятельности человека. Существующие в настоящее время газоаналитические приборы плохо удовлетворяют необходимым для такого мониторинга требованиям. Дешевые и компактные газоанализаторы на основе малоселективных химических сенсоров, как правило, не позволяют проводить селективный анализ, так как они неспособны достаточно надежно отличить один газ от другого. Приборы, позволяющие проводить качественный и количественный анализ с большой точностью (например, хромато-масс-спектрометры), настолько сложны и дороги, что не могут быть использованы для постоянного мониторинга. Это говорит о существовании объективной потребности в относительно недорогих и простых газоанализаторах, которые могли бы осуществлять не только качественный, но и количественный анализ газовой среды. Причем оптимальной с точки зрения стоимости и надежности была бы разработка прибора, позволяющего проводить селективный анализ с использованием единичного сенсора. Эта задача может быть успешно решена за счет использования нестационарных режимов работы сенсора, т. е. изменения температуры поверхности сенсора, скорости потока газовой среды, или за счет

включения и выключения дополнительного конвертера. Использование металлоксидного сенсора в режиме периодического нагрева позволяет выявить индивидуальные особенности анализируемых газов, связанные с зависимостью от температуры скорости хемосорбции, кинетики окислительно-восстановительных реакций на поверхности полупроводника, а также с зависимостью от температуры скорости десорбции продуктов этих реакций.

Кривая 1 на рисунке показывает изменение температуры сенсора на основе диоксида олова с добавкой 3% палладия (по массе) на протяжении двух циклов измерений, кривая 2 – зависимость электрического сопротивления сенсора от времени при определении 100 ppm метана, кривая 3 – зависимость электрического сопротивления сенсора при определении 100 ppm угарного газа, а кривая 4 получена при определении 50 ppm сероводорода в воздухе с относительной влажностью 50%.

Ввиду того, что кривые 2–4 существенно отличаются по своей форме, представляется возможным проводить качественный анализ газовой среды с помощью единичного полупроводникового сенсора.

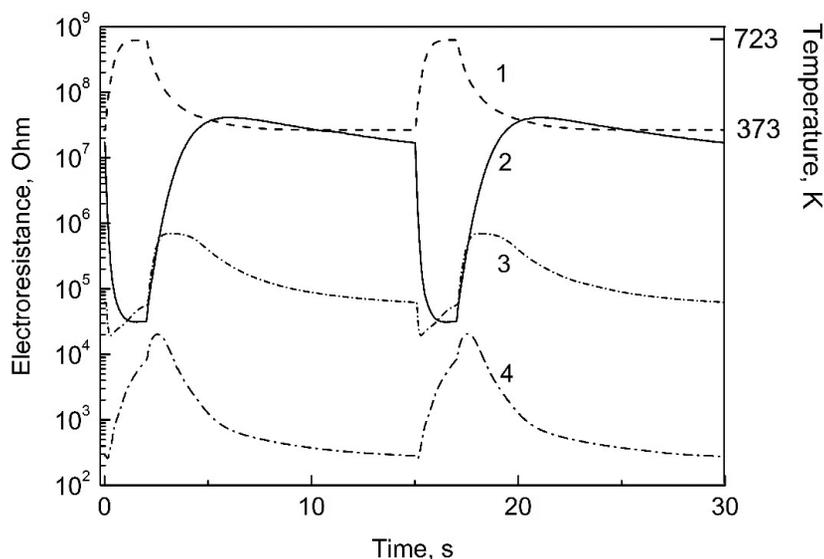


Рис. Зависимости температуры сенсора (1) и его электрического сопротивления при определении метана (2), угарного газа (3) и сероводорода (4) на протяжении двух циклов измерений

Следует выделить два типа задач селективного анализа. Первый из них состоит в качественном и количественном анализе условно однокомпонентных систем, например, «угарный газ в воздухе» или «сероводород в воздухе». В этом случае предполагается, что одновременное присутствие нескольких газов-аналитов в воздухе маловероятно. Второй тип задач состоит в определении состава газовых смесей. Для решения подобных задач с помощью единичного газового сенсора, работающего в нестационарном температурном режиме, нами были использованы четыре разных подхода.

Первый из этих подходов основан на редукции размерности данных с помощью метода PCA (метод главных компонент). На протяжении одного цикла нами было зафиксировано 575 значений сопротивления сенсора, составивших кривые 2–4 на рисунке. Анализ главных компонент позволяет спроецировать 575-мерное факторное пространство сопротивлений полупроводникового МОХ-сенсора на плоскость с потерями, не превышающими 0,5% выборочной дисперсии. Нашему коллективу одному из первых удалось построить эффективные алгоритмы для корректного решения задач селективного анализа условно одно- и двухкомпонентных систем по таким проекциям [1, 2].

Второй подход к обработке данных основан на использовании искусственных нейронных сетей. Был использован перцептрон с одним внутренним слоем нейронов. На входные нейроны подавались данные, полученные после проецирования экспериментальных выборок на плоскость главных компонент, а выходные нейроны показывали концентрацию газов-аналитов [3].

Преимуществом этих подходов является использование хорошо протестированных и свободно расширяемых в рамках системы R библиотек программ [4, 5], для которых потребовалась лишь некоторая дополнительная адаптация к конкретным задачам сенсорного анализа. Однако, при создании пригодных для массового выпуска компактных газоанализаторов придется ориентироваться на возможности не компьютерного процессора, а сравнительно простого микроконтроллера. С этой целью

нами разрабатываются оригинальные упрощенные методы обработки массивов многомерных сенсорных данных.

Один из таких методов основан на использовании ограниченного количества точек, выбранных в определенные моменты времени от начала каждого измерительного цикла [6]. Для каждого из газов-аналитов строится регрессионная модель зависимости концентрации газа-аналита φ_i от сопротивлений сенсора R_i в указанные моменты времени:

$$\varphi_i = b_0 \cdot R_i^{b_1} \cdot e_i, \text{ для } i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

где $b = (b_0, b_1)$ – вектор определяемых параметров; $e_i = b_0^{-1} \cdot R_i^{-b_1} \cdot \varphi_i$ – отклонения модели, минимизируемые методом наименьших квадратов; n – объем выборки.

Таким образом, результаты обучающей выборки переводятся из значений сопротивления сенсора R в наборы коэффициентов b_0 и b_1 для уравнения (1), что позволяет не только сократить объем данных в памяти микроконтроллера, но также и представить эти данные в более удобном для анализа виде. В тестовых экспериментах были определены величины концентраций для нескольких возможных вариантов газов обучающей выборки. Если газ-аналит (например, CO) совпадал с одним из вариантов обучающей выборки (например, «угарный газ в воздухе»), то разброс значений φ выбранных точек кривой был минимальным, если не совпадал (например, для варианта выборки «сероводород в воздухе») – максимальным. Процедура проведения качественного анализа заключалась в сравнении величин относительного стандартного отклонения.

Следующий метод обработки данных является менее универсальным, но может быть эффективно использован для случаев, когда газ-аналит оставляет на зависимости сопротивления от времени измерительного цикла (рис.) характерные экстремумы. В этом случае качественный анализ напоминает анализ спектра и заключается в нахождении координат соответствующих максимумов и минимумов. При удачно выбранном составе газочувствительного слоя данный метод также не потребует слишком сложных вычислений и поэтому может быть реализован с применением относительно простых микроконтроллеров.

Представленные данные демонстрируют реальную возможность создания нового поколения газоаналитических приборов, необходимых для экологического мониторинга токсичных газов, выделяющихся при хранении и переработке техногенных отходов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24128.

Список литературы

1. Shaposhnik A. Selective detection of hydrogen sulfide and methane by a single MOX-sensor / A. Shaposhnik, P. Moskalev, E. Sizask, S. Ryabtsev, A. Vasiliev // *Sensors*. 2019. V. 19, № 5. P. 1135. DOI:10.3390/s19051135.
2. Shaposhnik A. V. Selective gas detection of H₂ and CO by a single MOX-sensor / A. V. Shaposhnik, P. V. Moskalev, K. L. Chegereva, A. A. Zviagin, A. A. Vasiliev // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. 2021. V. 334. P. 129376. DOI:10.1016/j.snb.2020.129376.
3. Shaposhnik A. V. Processing electronic nose data using artificial neural networks / A. V. Shaposhnik, P. V. Moskalev // 4th Scientific School on Dynamics of Complex Networks and their Application in Intellectual Robotics (DCNAIR – 2020). Innopolis, Russia, 2020. P. 208–209. DOI:10.1109/dcnair50402.2020.9216931.
4. Varmuza K. Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics / K. Varmuza, P. Filzmoser. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2009. URL: <https://cran.r-project.org/web/packages/chemometrics/index.html>.
5. Venables W. N. Modern applied statistics with S / W. N. Venables, B. D. Ripley. – New York: Springer, 2002. URL: <https://cran.r-project.org/web/packages/nnet/index.html>.
6. Черерева К. Л. Селективное определение угарного газа единичным металлоксидным сенсором / К. Л. Черерева, А. В. Шапошник, П. В. Москалев, А. А. Звягин // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62, № 4. С. 76–81. DOI:10.6060/ivkkt.20196204.5906.

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЙ СЕНСОР СЕРОВОДОРОДА

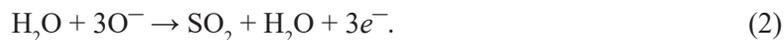
А. В. Шапошник, А. А. Звягин, П. В. Москалев

(ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, г. Воронеж, Россия, a.v.shaposhnik@gmail.com)

При транспортировке и переработке техногенных отходов, а также в некоторых металлургических процессах в атмосферу может выделяться сероводород, представляющий опасность для здоровья человека, что приводит к необходимости постоянного мониторинга воздушной среды. Для определения содержания сероводорода в атмосфере часто применяются полупроводниковые металлоксидные сенсоры кондуктометрического типа. Если газочувствительный слой сенсора выполнен из полупроводникового материала *n*-типа и находится на воздухе при рабочей температуре (примерно 300°C), то на его поверхности происходит хемосорбция молекул кислорода воздуха, которая приводит к повышению его электрического сопротивления за счет уменьшения концентрации свободных электронов:



При этом, если в воздушную среду попадают газы-восстановители (например, сероводород), то в результате их сорбции на поверхности полупроводника протекает окислительно-восстановительный процесс:



При этом электроны переходят в полупроводник и снижают его электрическое сопротивление, формируя донорный отклик.

Одним из самых распространенных материалов газочувствительного слоя металлоксидных сенсоров является нанодисперсный диоксид олова SnO_2 . Для повышения чувствительности и селективности металлоксидных сенсоров к нему подбирают каталитические добавки, способствующие более активному протеканию окислительно-восстановительных реакций типа (2) на его поверхности. В случае сероводорода можно использовать как универсальные добавки (например, оксид палладия PdO), так и специфические (например, оксиды меди Cu_2O или серебра Ag_2O), которые могут участвовать в обратимых реакциях вида:



Если добавки оксида палладия увеличивают отклики сенсора ко всем газам-восстановителям, то добавка оксида серебра увеличивает отклик сенсора именно по отношению к сероводороду, то есть повышает селективность при определении сероводорода. Это связано с тем, что образующийся в реакции (3) сульфид серебра имеет существенно более низкое электрическое сопротивление по сравнению с оксидом серебра, и его образование приводит к значительному донорному отклику за счет увеличения концентрации носителей заряда в полупроводнике.

В нашей работе [1] было показано, что использование температурной модуляции позволяет увеличивать чувствительность сенсора. Сочетание температурной модуляции с подбором состава газочувствительного материала позволяет получить высокоселективный сенсор [2]. На рисунке 1 показаны зависимости сопротивления сенсора $\text{SnO}_2\text{-Ag}$ при циклическом изменении температуры от 450 °C (нагрев, 2 секунды) до 100 °C (охлаждение, 13 секунд).

Селективность сенсора по отношению к сероводороду получилась чрезвычайно высокой (рис. 2). Перекрестные чувствительности составляют 5–6 порядков, в то время как у других сенсоров они редко превышают 2 порядка. В нашей работе [2] показано, что причиной такой высокой селективности является использование нестационарного температурного режима. Другое преимущество такого режима – меньшее время релаксации.

Представленные данные демонстрируют реальную возможность создания нового поколения газоаналитических приборов, необходимых для экологического мониторинга токсичных газов, выделяющихся при транспортировке и переработке техногенных отходов.

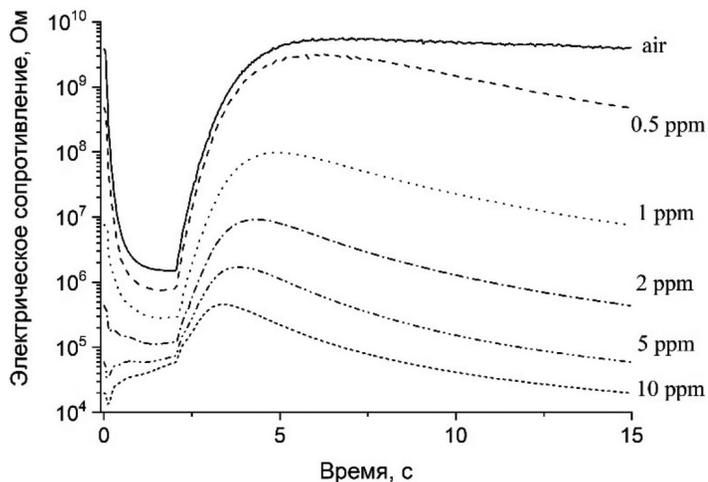


Рис. 1. Зависимость сопротивления сенсора SnO₂-Ag от времени при различных концентрациях сероводорода на протяжении одного цикла измерений

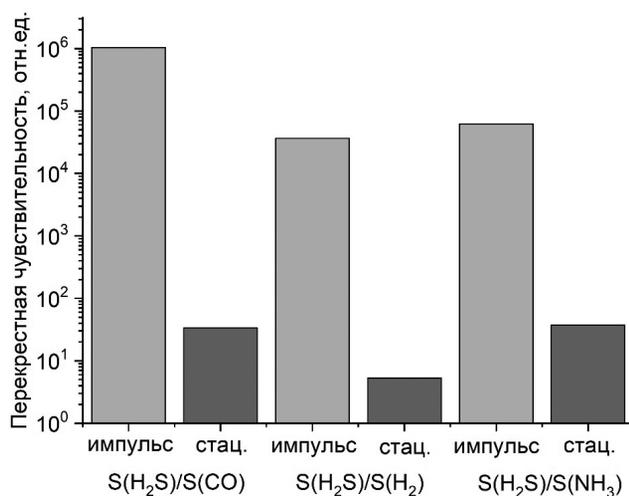


Рис. 2. Перекрестные чувствительности сенсора SnO₂ – Ag при определении сероводорода по отношению к угарному газу, водороду и аммиаку при импульсном и при стационарном температурных режимах

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24128.

Список литературы

1. Shaposhnik A. Selective Detection of Hydrogen Sulfide and Methane by a Single MOX-Sensor / A. Shaposhnik, P. Moskalev, E. Sizask, S. Ryabtsev, A. Vasiliev // Sensors. 2019. V. 19, №5. P. 1135. DOI:10.3390/s19051135.
2. Shaposhnik A. V. Selective Determination of Hydrogen Sulfide Using SnO₂-Ag Sensor Working in Non-Stationary Temperature Regime / A. V. Shaposhnik, P. V. Moskalev, A. A. Zviagin, M. V. Duykova, S. V. Ryabtsev, D. A. A. Ghareeb, A. A. Vasiliev // Chemosensors. 2021. V. 9. P. 203. DOI:10.3390/chemosensors9080203.

КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ ХЛОРИДОМ ЖЕЛЕЗА (III)

О. Д. Линников¹, И. В. Родина¹, Г. С. Захарова¹, К. Н. Михалев², И. В. Бакланова¹, Ю. В. Кузнецова¹, А. Ю. Гермов², Б. Ю. Голобородский², А. П. Тютюнник¹, З. А. Фаттахова¹
 (1 – ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН), г. Екатеринбург, Россия, linnikov@mail.ru; 2 – ФГБУН Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН (ИФМ УрО РАН), г. Екатеринбург, Россия)

Ионы никеля (II) обладают высокой токсичностью, способны накапливаться в организме человека и могут вызывать онкологические заболевания, поэтому очистка природных и сточных вод от этих ионов важна для окружающей среды и здоровья человека. В данной работе показано, что использование в качестве коагулянта хлорида железа (III) позволяет очищать загрязненные растворы не только от нерастворимых грубодисперсных и коллоидных примесей, но также и от присутствующих в них токсичных ионов никеля.

Краткое описание методики эксперимента. Исследования были проведены в лабораторных условиях при комнатной температуре (25 ± 2 °C) на модельном растворе, который представлял собой раствор сульфата натрия с концентрацией 400 мг/л. Этот раствор имитировал природные сульфатные шахтные воды и некоторые типы промышленных промывных сточных вод травления. Концентрация ионов никеля (II) в модельном растворе менялась от 3,13 до 10 мг/л.

При исследовании удаления ионов никеля образующимся осадком гидроксида железа (III), в модельный раствор с заданной концентрацией ионов никеля в нем, при непрерывном его перемешивании магнитной мешалкой, вводили раствор FeCl_3 , а следом добавляли раствор NaOH (5–10 г/л) до значения pH 7 или 8. После введения щелочи модельный раствор продолжали перемешивать еще в течение 60 минут. После этого осадок отделяли и в растворе определяли остаточную концентрацию ионов никеля.

Полученные результаты и их обсуждение. Проведенные эксперименты показали, что введение раствора FeCl_3 в модельный раствор и последующее осаждение в нем при pH 7 или 8 осадка гидроксида железа (III) приводит к снижению в растворе концентрации ионов никеля. Это позволяет использовать данный процесс для очистки природных и сточных вод от этих ионов. При этом наиболее эффективно удаление ионов никеля из раствора происходит при проведении процесса осаждения гидроксида железа (III) при pH = 8 (рис. 1).

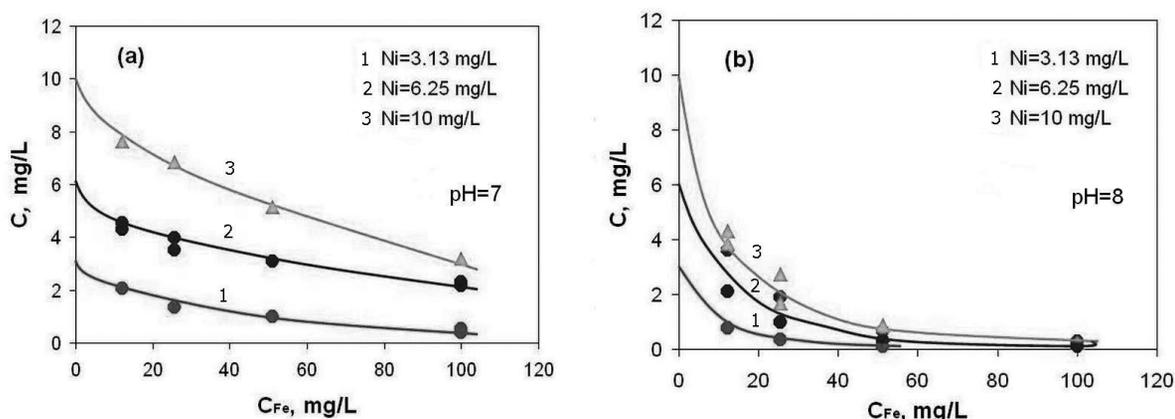


Рис. 1. Изменение остаточной концентрации ионов никеля (C) в модельном растворе при образовании в нем осадка гидроксида железа (III) при pH 7 (a) и 8 (b). C_{Fe} – начальная концентрация ионов железа (III) в растворе

Изотермы сорбции ионов никеля на образующемся осадке гидроксида железа (III) показаны на рисунке 2. Отметим, что величина сорбции q на этих рисунках имеет размерность мг/(мг Fe). Это означает, что расчет сделан на начальную концентрацию ионов железа (III) в растворе, а не на концентрацию образовавшегося в нем осадка гидроксида железа (III), который в данном случае является сорбентом:

$$q = \frac{C_{in} - C}{C_{Fe}}, \quad (1)$$

где C_{in} – начальная концентрация ионов никеля в растворе, мг/л.

Такой выбор расчета величины q обусловлен удобством последующего возможного использования полученных результатов на практике в технологических расчетах.

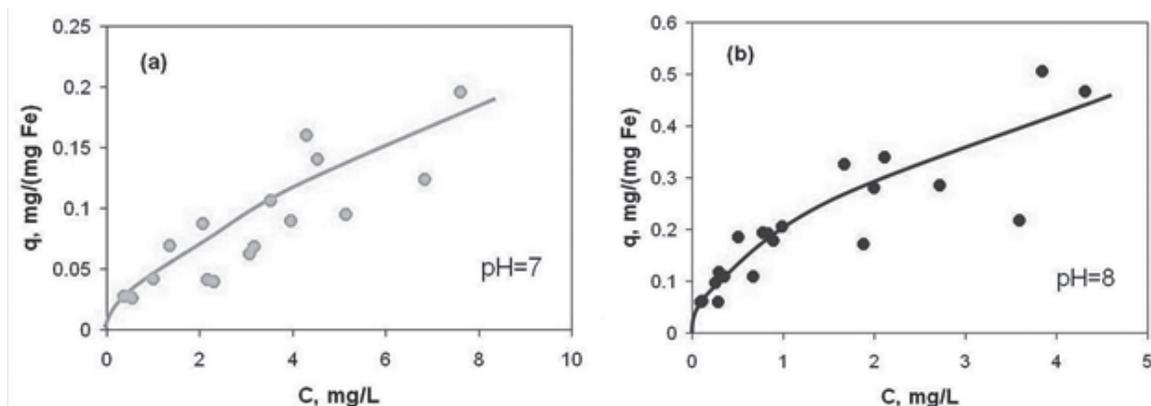


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов никеля образующимся осадком гидроксида железа (III) при pH 7 (a) и 8 (b)

Из рисунка 2 видно, что полученные зависимости можно отнести к типичным изотермам L-типа. Такой тип изотерм сорбции обычно хорошо описывается классическим уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции

$$q = q_{\infty} \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (2)$$

и эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$q = K_F \cdot C^n, \quad (3)$$

где q_{∞} – емкость адсорбционного монослоя сорбента, мг/(мг Fe); K_L – константа адсорбционного равновесия, л/мг; K_F – коэффициент пропорциональности; n – показатель степени ($n > 1$).

Энергия адсорбционного взаимодействия ионов никеля с осадком гидроксида железа (III) может быть оценена по уравнению Дубинина – Радужкевича:

$$q = q_{\infty} \exp(-k\varepsilon^2), \quad (4)$$

где k – константа, относящаяся к средней энергии адсорбции; ε – потенциал Поляни, который рассчитывается по формуле

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C). \quad (5)$$

Свободная энергия адсорбции (E) находится по уравнению:

$$E = 1/\sqrt{2k}. \quad (6)$$

Рассчитанные по экспериментальным данным параметры уравнений (2)–(4) приведены в таблице.

Рассчитанное значение свободной энергии адсорбции (E) не превышает 8 кДж/моль (см. табл.), что указывает на физическую природу адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа (III). Дополнительный физико-химический анализ образующихся осадков гидроксида железа (III) с использованием методов термического анализа с квадрупольным масс-спектрометром, ИК, КР и мессбауэровской спектроскопии показал, что удаление ионов никеля осадком гидроксида железа (III) обусловлено протеканием простой физической адсорбции и не сопровождается образованием смешанных соединений между железом и никелем, т.е. хемосорбцией. Не происходит также легирование формирующегося осадка гидроксида железа (III) ионами никеля. При этом образующийся при pH 7 и 8 осадок гидроксида железа (III) представляет собой двухлинейчатый ферригидрит с брутто-формулой $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$. Точка нулевого заряда частиц осадка соответствует pH = 9.

Из таблицы видно, что гидроксид железа (III) обладает существенной адсорбционной емкостью по отношению к ионам никеля. Так, если пересчитать емкость его монослоя в привычные единицы, на грамм гидроксида железа (III), выполняющего в данном случае роль сорбента, то для pH 7 и 8 получим значения 60,8 и 138,3 мг/г соответственно. Сравнение с литературными данными показывает,

что сорбционная емкость многих минеральных, углеродных и угольных сорбентов по ионам никеля примерно на порядок ниже этих значений.

Таблица 1

Параметры уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина – Радужкевича при сорбции ионов никеля образующимся осадком гидроксида железа (III) при pH = 7 и 8. R_c – коэффициент корреляции

Изотерма	pH = 7	pH = 8
Фрейндлиха		
K_F	0,041	0,188
n	1,598	1,919
R_c	0,871	0,921
Ленгмюра		
q_{∞} , мг/ (мг Fe)	0,116	0,271
K_L , л/мг	0,668	2,335
R_c	0,855	0,884
Дубинина – Радужкевича		
q_{∞} , мг/ (мг Fe)	0,095	0,258
E , кДж/моль	1,782	3,043
R_c	0,719	0,832

Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для коагуляционной очистки загрязненных растворов от ионов никеля с помощью хлорида железа (III). Для этой цели уравнение (2) с учетом формулы (1) может быть приведено к виду:

$$C = \frac{1}{2K_L} (-b + \sqrt{b^2 + 4K_L C_n}), \quad (7)$$

где $b = 1 - K_L \cdot C_{in} + q_{\infty} \cdot K_L \cdot C_{Fe}$.

Формула (7) позволяет подобрать концентрацию коагулянта $FeCl_3$, необходимую для очистки загрязненного раствора от ионов двухвалентного никеля до требуемой их остаточной концентрации в растворе.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ и ИФМ УрО РАН, а также при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и РФФИ (грант № 20-48-660038).

УДК 579.695;546.85;502.55;661.63. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.23.26.085

**БИОДЕГРАДАЦИЯ ФОСФОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ:
ВЕХИ РАЗВИТИЯ НАПРАВЛЕНИЯ**

А. З. Миндубаев¹, Э. В. Бабынин³, Е. К. Бадеева², С. Т. Минзанова², Ю. В. Караева¹

(1 – Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия; 2 – Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия; 3 – ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань, Россия, a.mindubaev@knc.ru; mindubaev-az@yandex.ru)

Одним из важнейших методов обезвреживания промышленных стоков, территорий и акваторий, загрязненных разнообразными неприродными веществами, в том числе самыми токсичными, является биodeградация [1]. Ее главное преимущество по сравнению с существующими альтернативными методами обезвреживания заключается в том, что при использовании биodeградации в окружающую среду не вносятся новые химические загрязнители.

В статье [2] описан чрезвычайно интересный путь обезвреживания синильной кислоты психрофильным грибом базидиомицетом неидентифицированной видовой принадлежности. В нем синильная кислота конденсируется с ацетальдегидом и аммиаком с образованием α -аминопропионитрила. Последний далее гидролизуется до аланина – аминокислоты, входящей в состав белков (рис. 1). Фактически это ферментативный вариант синтеза аминокислот по Штреккеру из синильной кислоты, аммиака и соответствующих альдегидов.

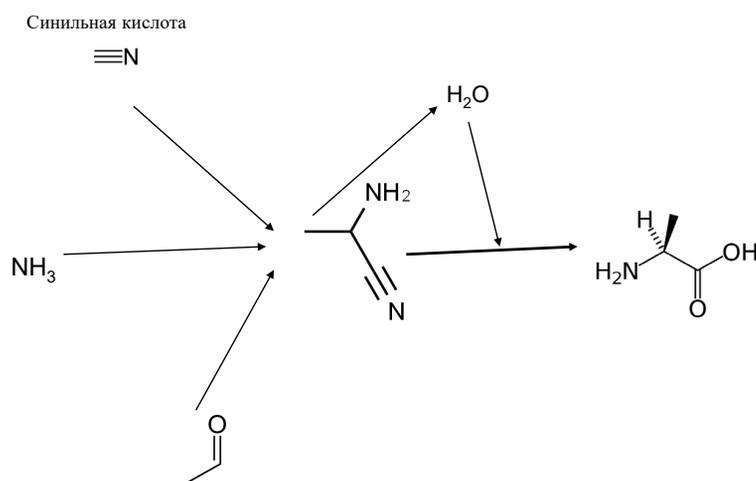


Рис. 1. Показательная схема усвоения сразу трех (!) токсичных биоцидов в метаболическом пути, демонстрирующая непревзойденное совершенство биохимии микроорганизмов (по [2])

Двенадцать лет назад возник наш проект обезвреживания ксенобиотиков, предназначенный для очистки сточных вод и загрязненных грунтов [3, 4]. Работа направлена на разработку научных основ детоксикации белого фосфора – опасного промышленного загрязнителя окружающей среды. В наших работах впервые получены культуры микроорганизмов, растущих в средах, содержащих белый фосфор.

Главное преимущество метода – экологическая безопасность. Существующие в настоящий момент методы обезвреживания [5] наряду с очевидными достоинствами представляют экологическую угрозу, поскольку требуют применения опасных химикатов. Либо значительных энергетических затрат.

Проект начался в 2009 году по заказу голландской фирмы Thermphos International. Задачей являлось обезвреживание белого и желтого фосфора – вещества первого класса опасности. В 2011 году вышла первая публикация. В 2012 году из осадка сточных вод с белым фосфором был выделен штамм устойчивого микроорганизма *Streptomyces sp.* A8. В 2014 году был получен грант РФФИ 14-08-31091 мол_a (2014–2015 гг.). «Биологическая деградация промышленных стоков, содержащих белый фосфор и его производные». В этом же году из реактива белого фосфора был выделен штамм *Aspergillus niger* AM1. В 2015 году осуществлена селекция штаммов на рост устойчивости к белому фосфору. В 2016 году в результате селекции получен суперустойчивый штамм *Aspergillus niger* AM2. В этом году вышел патент № 2603259 [6]. В 2017 году нами впервые продемонстрирована генотоксичность белого фосфора. В 2018 году получен грант Старт 1. Заявка С1-34299. Договор № 2384 ГС1/39113 от 22.03.2018 г. «Создание метода обезвреживания техногенных загрязнений белым и желтым фосфором при помощи известных культур микроорганизмов». Создано ООО «Интехтокс» (рис. 2). Проведены протеомные исследования, оптическая и электронная микроскопия, позволившие установить механизмы адаптации аспергиллов к белому фосфору.



Рис. 2. Логотип ООО «Интехтокс»

Методом ядерного магнитного резонанса подтверждена биodeградация белого фосфора. Начаты работы по расширению спектра обезвреживаемых соединений, включающего красный фосфор, фос-

фит, гипофосфит, фосфонаты, которые успешно продолжены. Штаммы *A. niger* AM1 и AM2 задепонированы во Всероссийской коллекции микроорганизмов с целью дальнейшего патентования. За период 2019 года оптимизирован состав культуральных сред, обнаружена минимальная ингибирующая концентрация белого фосфора для грибов. В 2020 году построены филогенетические деревья штамма AM1. В настоящее время готовится работа по полной расшифровке геномов AM1 и AM2. Начаты исследования биодеградации нефтей и нефтепродуктов нашими культурами грибов.

Список литературы

1. Миндубаев А. З. Микробы-санитары / А. З. Миндубаев // Наука и жизнь. 2020. №4. С. 28–33.
2. Strobel G. A. The Fixation Hydrocyanic Acid by a Psychrophilic Basidiomycete / G. A. Strobel // The journal of biological chemistry. 1966. Vol. 241. №. 11. P. 2616–2621. DOI:10.1016/S0021-9258 (18) 96584-1.
3. Mindubaev A. Z. Effect of White Phosphorus on the Survival, Cellular Morphology, and Proteome of *Aspergillus niger* / A. Z. Mindubaev, S. V. Kuznetsova, V. G. Evtugin, A. G. Daminova, T. V. Grigoryeva, Y. D. Romanova, V. A. Romanova, V. M. Babaev, D. N. Buzyurova, E. V. Babynin, E. K. Badeeva, S. T. Minzanova, L. G. Mironova // Applied Biochemistry and Microbiology. 2020. Vol. 56. №2. P. 194–201. DOI:10.1134/S0003683820020118.
4. Mindubaev A. Z. The possibility of neutralizing white phosphorus using microbial cultures / A. Z. Mindubaev, E. V. Babynin, A. D. Voloshina, K. A. Saparmyradov, Y. A. Akosah, E. K. Badeeva, S. T. Minzanova, L. G. Mironova // News of NAS RK. Series of geology and technical sciences. 2019. Vol. 5. № 437. P. 122–128. DOI:10.32014/2019.2518-1491.63.
5. Ning P. Removal of phosphorus and sulfur from yellow phosphorus off-gas by metal-modified activated carbon / P. Ning, X. Wang, H.-J. Bart, S. Tian, Y. Zhang, X.-Q. Wang // Journal of Cleaner Production. 2011. Vol. 19. № 13. P. 1547–1552. DOI:10.1016/j.jclepro. 2011.05.001.
6. Миндубаев А. З. Способ детоксикации белого фосфора с применением штамма микроорганизмов *Trichoderma asperellum* ВКПМ F-1087 / А. З. Миндубаев, Ф. К. Алимova, А. Д. Волошина, Е. В. Горбачук, Н. В. Кулик, С. Т. Минзанова, Р. И. Тухбатова, Д. Г. Яхваров // Патент на изобретение № 2603259 от 1.11.2016. Бюл. 33. Дата приоритета 28.07.2015 г. Регистрационный номер 2015131380 (048333). Решение о выдаче патента от 29.08.2016 г.

УДК 533.9.07. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.28.87.086

ГЕНЕРАТОР НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ПОСТОЯННОГО ТОКА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

М. Х. Гаджиев, Ю. М. Куликов, А. С. Тюфтяев, М. А. Саргсян, Д. И. Юсупов, Э. Е. Сон
(ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», г. Москва, Россия,
kulikov-yurii@yandex.ru)

Плазменная утилизация отходов как новый метод переработки начала развиваться в 1980–1990-х годах в связи с выбросами промышленных отходов при различных видах производства материалов, на ТЭЦ при генерации электрической энергии, различных производствах с образованием хлорных соединений, фреонов, связанных с образованием стойких загрязнителей, которые трудно разрушить горением, что приводит к необходимости использования более высокоэнергетических источников энергии, включая плазменные. В зависимости от типа отходов при плазменной утилизации необходимо использовать различные плазмообразующие газы, например, аргон, азот, воздух, их смеси, а также возможно добавление и пропан-бутана. При этом необходимо иметь эффективный и надежный генератор низкотемпературной плазмы (ГНП). Из всех типов ГНП [1–5] наибольшую рабочую температуру может обеспечить генератор постоянного тока, являющийся одним из наиболее простых источников низкотемпературной плазмы ($T < 25000$ К). Применительно к плазмохимическим технологиям и, в частности, к утилизации отходов представляют интерес мегаваттные генераторы для создания высокоэнтальпийных плазменных потоков большого диаметра.

В разработку основ ГНП большой мощности, работающего при использовании различных газов и их смесей, были положены исследования маломощных плазмотронов постоянного тока с самоустанавливающейся длиной дуги, вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом газоразрядного тракта [6–8]. Выбор в пользу этого типа плазмотрона связан с тем, что такая конструкция обеспечивает стабильное горение дуги в ламинарном потоке при высокой скорости газа на входе в сопло во всем

диапазоне изменения тока дуги, а также эффективностью нагрева рабочей среды при малых тепловых потерях в водоохлаждаемые части устройства по сравнению с цилиндрическим каналом постоянного сечения. При этом вольт-амперная характеристика (ВАХ) становится слабо падающей или возрастающей, что способствует повышению ресурса электродов, так как для достижения необходимой тепловой мощности не нужно существенно увеличивать силу тока дуги, как в цилиндрических каналах.

Разработанный ГНП (рис. 1) представляет собой устройство с элементами специальной конструкции (катод, сопла и анод), обеспечивающее относительно большую производительность нагрева плазмообразующего газа. Для защиты катода от эрозии при работе в химически активной среде, в промежутке между катодом 2 и первым соплом 3 подается аргон или азот с расходом 2 г/с. Ниже по каналу через воздушную вставку аксиально подается необходимый газ с расходом до 16 г/с. Для исследования параметров плазмы стенд оборудован оптической вставкой с 7 отверстиями (рис. 2), позволяющей проводить спектроскопию по всему плазменному потоку, а также системой ввода дополнительного газа, например, пропан-бутана.

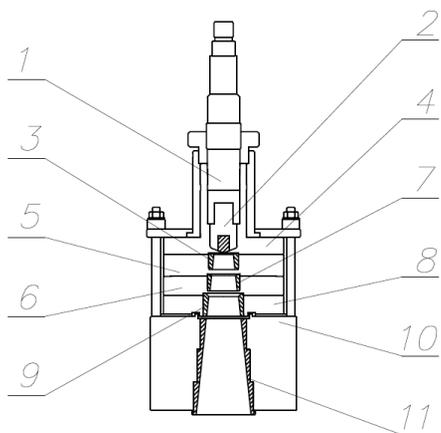


Рис. 1. Конструкция плазмотрона:

1 – катододержатель; 2 – катод; 3 – первое сопло; 4 – соплодержатель первого сопла; 5 – воздушная вставка; 6 – соплодержатель второго сопла; 7 – второе сопло; 8 – соплодержатель третьего сопла; 9 – третье сопло; 10 – анододержатель; 11 – анод

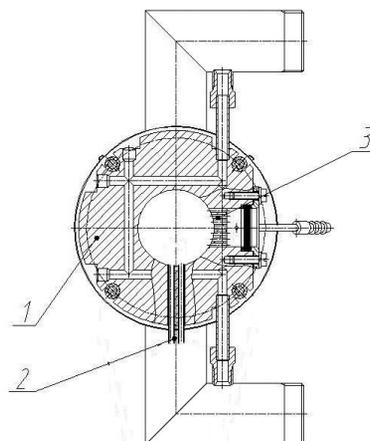


Рис. 2. Оптическая вставка с системой ввода пропана или бутана:

1 – медная охлаждаемая вставка; 2 – ввод пропана или бутана; 3 – оптические окна

Отработка запуска ГНП проводилась при варьировании расхода газа 2÷16 г/с в интервале пусковых токов 400÷1000 А с последующим увеличением после запуска до 1500 А. Результаты исследований режимов работы приведены в таблице. Из данной таблицы видно, что разработанный плазмотрон может работать как на аргоне и азоте, так и на их смесях с воздухом. Наибольшее напряжение горения дуги и, соответственно, тепловая мощность наблюдаются при использовании смеси азота с воздухом. Исследования показали, что оптимальным режимом работы, обеспечивающим эффективную работу и ресурс плазмотрона с расширяющимся каналом, является диапазон токов 700÷1500 А, при расходе рабочего газа – 2 г/с азота и до 12 г/с воздуха.

Таблица

№ запуска	$I_{\text{старт}}$, А	$I_{\text{ном}}$, А	U , В	P , кВт	Расход воздуха, г/с	Расход азота, г/с	Расход аргона, г/с
1	400	750	121	91	0	0	10
2	400	1000	135	135	0	0	10
3	400	750	215	163	0	10	0
4	400	1000	203	203	0	10	0
5	400	750	172	130	5	0	10
6	700	1000	201	202	5	2	0
7	750	1000	230	231	5	2	0
8	1000	1000	234	235	5	2	0
9	1000	1000	250	250	8	2	0
10	900	1500	235	353	5	2	0
11	900	1500	271	407	10	2	0
12	900	1500	291	442	16	2	0

На рис. 3 приведена ВАХ применяемого генератора плазмы при различных расходах плазмообразующего газа. Видно, что ВАХ является слабо возрастающей, с расширенной (по сравнению с дугами в цилиндрических каналах) зоной устойчивого горения.

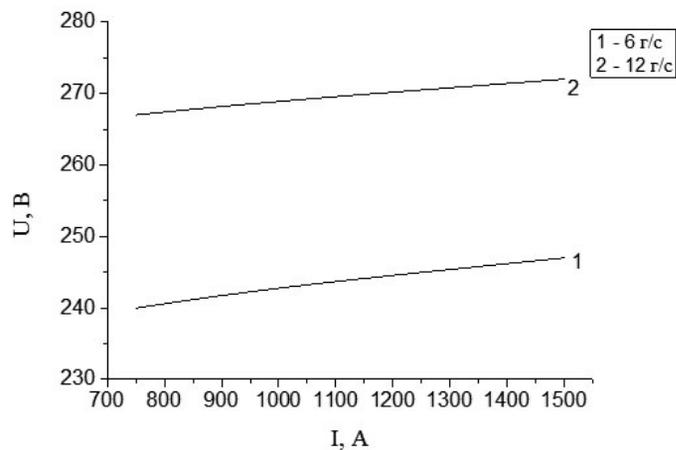


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика плазмотрона при различных расходах воздуха

На расстоянии 220 мм от среза выходного электрода плазмотрона до поверхности медного цилиндрического торца калориметра диаметром 30 мм ($S \approx 7 \text{ см}^2$) были выполнены калориметрические и спектральные измерения тепловых потоков плазмы: получен высокоэнтальпийный плазменный поток воздуха диаметром 50÷70 мм с энтальпией $H \geq 20 \text{ кДж/г}$, среднемассовой температурой 6÷8 кК, концентрацией электронов $(2 \div 3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и удельным тепловым потоком от 1 до 2 кВт/см². Температуру электронов определяли методом относительных интенсивностей спектральных линий NI и OI с различающимися энергиями возбуждения верхних уровней [9]. Концентрацию электронов плазмы воздуха оценивали по штарковской составляющей фойгтовских контуров линии H_{α} (линейный Штарк-эффект) и атомной линии OI 725.4 нм (квадратичный Штарк-эффект) [9].

Для оценки КПД плазмотрона исследовали его тепловые характеристики. Тепловые потоки определяли измерением расходов и температуры воды на входах и выходах автономно охлаждаемых частей плазмотрона. По этим результатам КПД плазмотрона для смеси азота с воздухом составил $\approx 80\%$.

Создан малогабаритный мощный генератор низкотемпературной плазмы различных газов с расширяющимся каналом выходного электрода, отличающийся от традиционных электродуговых плазмотронов большим КПД, эффективной работой при изменении параметров в широких пределах, позволяющий генерировать плазменный поток диаметром $\sim 50 \text{ мм}$ среднемассовой температурой 6000÷8000 К на расстоянии 220 мм от среза сопла. Полученные экспериментальные данные и инженерные решения могут служить исходными для проектирования промышленных установок с мощностью до 1 мВт и выше.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 18-29-24203 мк.

Список литературы

1. Жуков М. Ф., Коротеев А. С., Урюков Б. А. Прикладная динамика термической плазмы. Новосибирск: Наука, 1975. 298 с.
2. Глебов И. А., Рутберг Ф. Г. Мощные генераторы плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1985. 264 с.
3. Коротеев А. С., Миронов В. М., Свирчук Ю. С. Плазмотроны: конструкции, характеристики, расчет. М.: Машиностроение, 1993. 296 с.
4. Жуков М. Ф., Засыпкин И. М., Тимошевский А. Н. и др. Электродуговые генераторы термической плазмы. Низкотемпературная плазма. Т. 17. Новосибирск: Наука, СП РАН, 1999. 712 с.
5. Асиновский Э. И., Кириллин А. В., Низовский В. Л. Стабилизированные электрические дуги и их применение в теплофизическом эксперименте. 2-е изд., испр. и доп. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 264 с.
6. Исакаев Э. Х., Синкевич О. А., Тюфтяев А. С., Чиннов В. Ф. // ТВТ. 2010. Т. 48, № 1. С. 105–134.
7. Исакаев Э. Х., Тюфтяев А. С., Гаджиев М. Х. // ФХОМ. 2016. № 3. С. 27–30.
8. Гаджиев М. Х., Куликов Ю. М., Сон Э. Е., Тюфтяев А. С., Саргсян М. А., Юсупов Д. И. // ТВТ. 2020. Т. 58, № 1. С. 15–24.
9. Очкин В. Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 472 с.

ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛ ОТ СЖИГАНИЯ МАЗУТА НА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ

Д. Ю. Кашеков, К. В. Гончаров, Т. В. Олюнина, Г. Б. Садыхов, В. Б. Смирнова
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии
и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, г. Москва, Россия,
deniskashekov@mail.ru)

При переработке нефти ванадий и никель накапливаются в тяжелых фракциях, особенно в мазуте [1]. При сжигании мазута на ТЭС образуется значительное количество техногенных отходов в виде зол. В настоящее время Мурманская ТЭС использует мазут в качестве основного топлива и производит более 260 т золы в год [2]. Эти золы содержат до 20% V_2O_5 , в то время как для рентабельной переработки традиционного ванадиевого сырья – титаномагнетитов – достаточно, чтобы оно содержало V_2O_5 1,5–2%. При этом ванадий в золах частично находится в растворимой форме, что представляет серьезную экологическую угрозу для грунтовых вод и водоемов [3–4]. Поэтому разработка технологии утилизации и обезвреживания ванадийсодержащих отходов от сжигания мазута является актуальной задачей как с экономической, так и с экологической точек зрения. Из-за высокой неоднородности состава зол и золошламов и, как следствие, отсутствия универсальной эффективной технологии их переработки возникает необходимость продолжения исследований в этом направлении. Ранее были проведены исследования по золе от сжигания мазута с Конаковской ГРЭС, результаты которых показали потенциал золы как источника ванадия и никеля и возможность ее переработки с целью извлечения ценных металлов [5]. Данная статья посвящена переработке золы Мурманской ТЭЦ.

Для изучения условий выщелачивания было проведено исследование извлечения ванадия и никеля непосредственным выщелачиванием (рис. 1), которое проводилось водой и серной кислотой в интервале концентраций 1–10% в течение 60 минут при температуре 80 °С в случае водного выщелачивания и 20 °С в случае сернокислотного. Степень извлечения ванадия при водном выщелачивании составляет 79,1%, а при переходе к сернокислым растворам незначительно увеличивается до 84,8%.

Степень извлечения никеля при водном выщелачивании составляет 25,0%, а при сернокислотном с ростом концентрации кислоты растет с 30,5% до 45,6%.

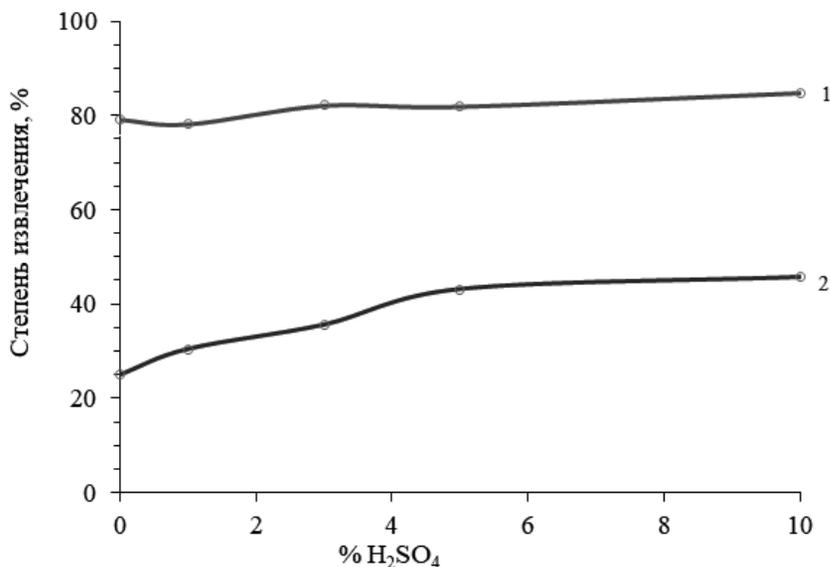


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ванадия от концентрации серной кислоты:
1 – ванадий; 2 – никель

Таким образом, непосредственное выщелачивание не позволяет извлечь около 10–15% V_2O_5 и 55–75% Ni. Достижение повышенной степени извлечения и селективного разделения ванадия и никеля, вероятно, будет возможно за счет предварительного окислительного обжига.

Возможность применения добавки кальция обусловлена образованием кислоторастворимого ортованадата кальция по реакции (1):



Стехиометрическое количество карбоната кальция по реакции (1) составляет 5,28%. Зола с добавкой 6–15% карбоната кальция обжигали при 750–1100 °С в течение 60 минут и выщелачивали 3%-ной серной кислотой при комнатной температуре и соотношении Т:Ж=1:10 в течение 60 минут.

Результаты исследования зависимости степени извлечения ванадия от добавки CaCO_3 представлены на рисунке 2. Показано, что с 9% добавкой карбоната кальция в интервале температур 750–950 °С степень извлечения V_2O_5 растет с 68,7% до 76,8%. При дальнейшем росте температуры до 1000–1100 °С степень извлечения падает до 55,7%.

Для 15% добавки карбоната кальция наблюдается аналогичный рост с 69,9% до 74,8% и последующее падение до 52,5%. Степень извлечения никеля в обоих случаях менее 3%.

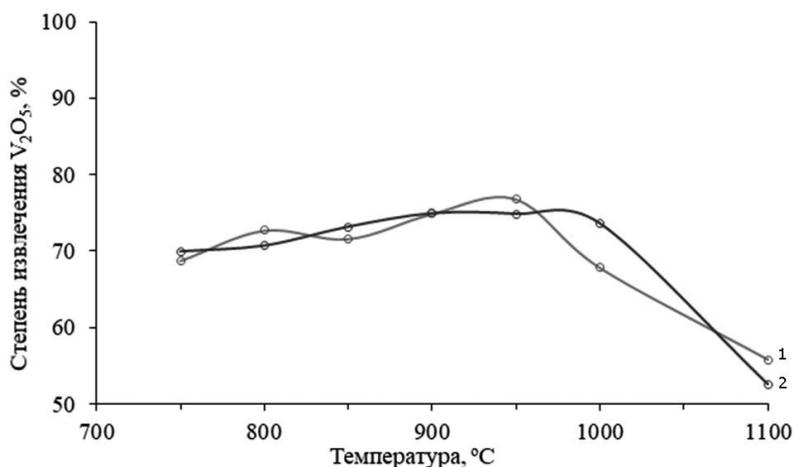


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ванадия от температуры окислительного обжига при различной добавке карбоната кальция: 1 – 9% CaCO_3 ; 2 – 15% CaCO_3

В результате проведенных исследований установлено, что при непосредственном выщелачивании степень извлечения ванадия и никеля выше, чем в случае с обжигом с карбонатом кальция. Вероятно, падение степени извлечения ванадия связано с образованием труднорастворимых окисленных ванадиевых бронз [3]. Никель в процессе обжига, вероятно, переходит в труднорастворимый феррит никеля NiFe_2O_4 .

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК» по договору № 14916ГУ/2019 от 19.12.2019.

Список литературы

1. Шпирт М. Я., Хаджиев С. Н. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 219 с.
2. Годовой отчет Мурманской ТЭЦ за 2018 год. URL: https://www.murmantec.com/investors/reports_1 (дата обращения: 29.08.2020).
3. Мизин В. Г., Рабинович Е. М., Сирина Т. П., Дробоз В. Г., Рабинович М. Е., Красненко Т. И. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 415 с.
4. Сирина Т. П., Мизин В. Г., Рабинович Е. М., Слободин Б. В., Красненко Т. И. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 234 с.
5. Kashekov D. Yu, Goncharov K. V., Sadykhov G. B., Olyunina T. V. Processing of fuel oil ash from thermal power plant with extraction of vanadium and nickel // Non-ferrous Metals. 2020. Vol. 48. Iss. 1. P. 3–7.

СОРБЦИЯ Cr (VI) И As (III) НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АНАТАЗА

*Д. П. Ординарцев¹, Н. В. Печищева¹, П. В. Зайцева¹, А. А. Валеева², А. А. Сушникова¹,
А. Д. Коробицына¹, А. А. Белозерова¹, С. А. Петрова¹, К. Ю. Шуняев¹, А. А. Ремпель¹*

*(1 – Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия,
denis_ordinartsev@mail.ru; 2 – Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
г. Екатеринбург, Россия)*

Мышьяк и хром – загрязнители поверхностных и подземных вод промышленно развитых регионов, поступающие в окружающую среду с продуктами сжигания топлива, промышленными стоками, из отходов переработки руд и шламохранилищ. Cr (VI) и As (III) – более токсичные формы мышьяка и хрома, чем Cr (III) и As (V) [1]. Диоксид титана – распространенный сорбционный материал, который отличается низкой стоимостью, безопасностью для окружающей среды и химической стабильностью. Считается, что наноразмерные частицы TiO₂ в водных суспензиях обладают адсорбционными свойствами благодаря образованию поверхностных гидроксильных групп [2], которые образуются при гидратации поверхности твердых оксидов металлов.

Высокоэнергетический размол крупнокристаллического порошка диоксида титана – доступный метод получения наноструктурированного TiO₂ без многостадийного химического синтеза и без использования токсичных реактивов. В работе [3] было показано улучшение сорбционных свойств TiO₂ модификации рутил после такого размола по отношению к ионам Ga (III) и Ge (IV), однако механизм адсорбции не был изучен.

В данной работе было изучено влияние продолжительности размола на сорбционное поведение анатаза по отношению к ионам Cr (VI) и As (III). Было изучено, как продолжительность размола влияет на величину площади удельной поверхности, на электрокинетический потенциал – характеристику поверхности сорбента, величина которой влияет на строение двойного электрического слоя и агрегативную устойчивость частиц сорбента. Кроме того, было рассмотрено, как эти факторы могут быть связаны с изменением сорбционных свойств.

Размол крупнокристаллического порошка TiO₂ (преимущественно фаза анатаз) Sigma Aldrich (A0) проводили в среде изопропилового спирта в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 200 с гарнитурой из ZrO₂, стабилизированного Y₂O₃. Массовое соотношение измельчающих шаров и порошка TiO₂ – 10:1. Скорость вращения опорного диска – 500 об/мин, время размола 4 и 8 часов с реверсом, остановки длительностью 15 мин через каждые 10 мин размола для предотвращения нагрева порошка. Полученные образцы обозначены A4 и A8 соответственно.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 ADVANCE (Cu-Kα излучение, 30kV, 40mA, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, β-фильтр, диапазон 5–102° с шагом 0.021° по 2θ).

Определение электрокинетического потенциала проводили на анализаторе DelsaNanoC. В основе определения лежит измерение электрофоретической подвижности частиц с использованием эффекта Доплера. Точку нулевого заряда сорбентов определяли методом «сдвига pH» по методике [4], измеряя разницу pH до введения сорбента в раствор и после него.

Начальная концентрация C₀ растворов Cr (VI) во всех случаях составляла 50 мг/л (готовили раствором точной навески K₂Cr₂O₇ в деионизованной воде с разбавлением ацетатным буфером с pH в интервале от 4.0 до 6.3). Для As (III) C₀ во всех случаях равнялась 10 мг/л. Для их получения основной раствор As (III), приготовленный растворением точной навески Na₃AsO₃·H₂O в деионизованной воде, разбавляли, доводя до необходимого значения pH в интервале от 1 до 12 растворами NaOH и HCl с использованием иономера И160-МИ.

Сорбцию хрома и мышьяка проводили в течение 3 ч, помещая навески сорбента соответственно 0,05 и 0,25 г в 15 мл раствора с необходимым значением pH и перемешивая на ротационном смесителе, после чего сорбент отделяли центрифугированием и измеряли равновесную концентрацию (C_e, мг/л) на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой SpectroBlue (Spectro Analytical

Instruments) с использованием спектральных линий As 189.042 нм и Cr 267.716 нм. Степень адсорбции (R , %) Cr (VI) и As (III) рассчитывали по формуле: $R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%$.

На рентгенограмме образца А0 обнаружено 2 фазы: 98,4% анатаза и 1,6% рутила. Измерение удельной площади поверхности методом БЭТ с использованием анализатора Nova1200e (Quantachrome Instruments) показало ее увеличение: А0–8 м²/г, А4–16 м²/г, А8–31 м²/г.

Электрокинетический потенциал (ЭКП) образцов измеряли в зависимости от рН среды (рис. 1, а). Можно выделить три наиболее интересные области ЭКП: при рН = 2–4 анатаз имеет положительный заряд поверхности, при рН = 3–5 в зависимости от длительности размолла можно наблюдать точку нулевого заряда, т. е. точку, в которой величина ЭКП близка к нулю. При рН > 5 анатаз в водном растворе преимущественно имеет отрицательный ЭКП. На рисунке 1, б приведена зависимость сдвига рН раствора при введении в него сорбента от начального значения рН. рН точки нулевого заряда считается рН в точке пересечения зависимости с осью абсцисс.

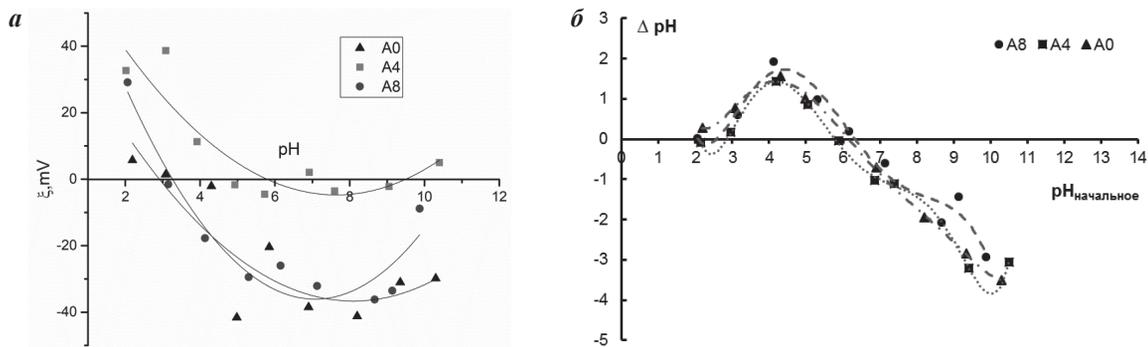


Рис. 1.

а – зависимости ЭКП от рН; б – определение точки нулевого заряда образцов методом «сдвига рН»

Как видим, точки нулевого заряда, определенные двумя методами, не совпадают. Этот факт свидетельствует о том, что в формировании двойного электрического слоя (ДЭС) помимо H^+ и OH^- участвуют другие ионы, присутствующие в растворе. На этом основании можно предложить следующую схему строения ДЭС (рис. 2).

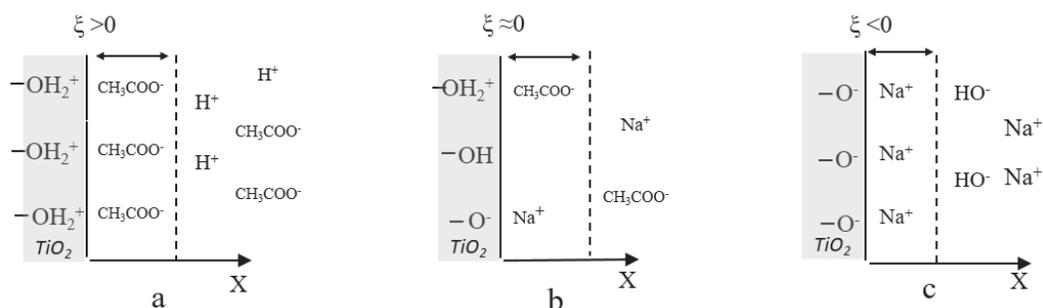


Рис. 2. Схематичное изображение ДЭС на анатазе в зависимости от величины ЭКП и рН среды: а – при величине рН < 4; б – в диапазоне величин рН 4,5–6,5; с – при величине рН > 7

Таким образом, когда наноструктурированный TiO_2 помещается в водный раствор, происходит гидратация его поверхности и образование различных терминальных групп, в зависимости от величины рН среды: $-OH_2^+$, $-OH$; $-O^-$ (рис. 2). Согласно работам [5, 6], именно эти поверхностные группы отвечают за адсорбционные свойства TiO_2 .

Высокоэнергетический размол позволил значительно увеличить степень адсорбции двух достаточно распространенных экотоксикантов на диоксиде титана модификации анатаз – As (III) – с 15 до 98% и Cr (VI) – с 0 до 15%. Максимальные показатели адсорбции Cr (VI) удалось достичь при рН = 5,0 на образце А8, для As (III) – максимальное значение адсорбции также на образце А8, но при рН = 2. Ключевым фактором, определяющим адсорбционные свойства, можно считать знак заряда поверхно-

сти частиц сорбента и его величину. Несмотря на то, что Cr (VI) и As (III) сорбируются в виде анионов, процесс адсорбции происходит по различным механизмам.

Адсорбция Cr (VI) и As (III) на поверхности анатаза представляет собой сложный процесс, зависящий от многих факторов: pH среды, площади удельной поверхности, концентрации сорбтива, фонового электролита, и требует дальнейшего изучения для выявления механизма.

Авторы благодарны аспиранту ИМЕТ УрО РАН А. В. Вараксину за измерения удельной поверхности. Исследование поддержано проектом РНФ 21-73-20039.

Список литературы

1. Rivas B., Urbano B., Bryjal M. et al. Occurrence and toxicity of arsenic and chromium // Innovative Materials and Methods for Water Treatment: Solutions for arsenic and Chromium Removal. Ed. by M. Bryaketal. London, 2016. 488 p.
2. Demina P. A., Zybinskii A. M., Kuz'micheva G. M. et al. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. P. 430–436.
3. Мельчакова О. В., Печищева Н. В., Коробицына А. Д. // Цветные металлы. 2019. №1 (913). С. 32–39.
4. Benzaoui T., Selatnia A., Djabali D // Adsorpt. Sci. Technol. 2017. V. 36. P. 114–129.
5. Weng C. H., Wang J. H., Huang C. P // Water science and technology. 1997. V. 35 (7). P. 55–62.
6. Tatarchuk T. et al. // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 293. P. 111563.

УДК 544.723:546.766:661.666.23. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.49.51.089

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ Cr (VI) МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫМ ГРАФИТОМ В СОЧЕТАНИИ С ЗОЛЕМ Fe (0)

*Н. В. Печищева, И. В. Хачина, А. В. Ким, Д. П. Ординарцев, С. Х. Эстемирова
(Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия,
pechischeva@gmail.com)*

Хром и его соединения широко используются в промышленности, например, для легирования стали, нанесения покрытий, для производства красок, кожи, катализаторов, ткани, обработки дерева. Сточные воды, образующиеся в результате данной деятельности, – основной источник Cr (VI) в поверхностных водах. Cr (VI) – канцероген, его максимально допустимая концентрация в водах достаточно низка, всего 0,05 мг/дм³ [1].

Адсорбция – распространенный метод для удаления хрома из водных растворов. Механоактивация – доступный метод получения наноструктурированных сорбентов без проведения многостадийного химического синтеза и без использования токсичных реактивов. Ранее в работах [2–5] нами была показана эффективность механоактивации для интенсификации извлечения металлов и токсичных элементов, в частности Cr (VI), из растворов. Цель работы – путем механоактивации модифицировать спектрально чистый графит и исследовать возможность его использования для сорбции Cr (VI) из растворов. В обычном состоянии графит не проявляет сорбционных свойств по отношению к этому иону.

Механоактивация графита проводилась по методике, указанной в [6]. Сорбцию Cr (VI) проводили в статическом режиме из растворов с его концентрацией 50 мг/дм³ (C_0). Необходимое значение pH поддерживали с помощью ацетатных буферных растворов. Концентрацию хрома в растворе (C_e) после сорбции определяли методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Степень сорбции (R , %) и сорбционную емкость (a , мг/г) рассчитывали по формулам:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

$$a = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V, \quad (2)$$

где V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

В работах [2–5] было установлено, что эффективная сорбция на механоактивированных сорбентах протекала при УЗ- или УФ-обработке. В данной работе изучено влияние различных типов воздействия на раствор, а также времени и соотношения сорбент/раствор на эффективность сорбции Cr (VI) на механоактивированном графите. В таблице 1 можно видеть степень сорбции Cr (VI) в разных условиях при постоянной начальной концентрации хрома 50 мг/дм³, постоянном объеме раствора 15 см³ и pH раствора, равном 5.

Таблица 1

Степень сорбции Cr (VI) на графите в зависимости от условий проведения сорбции

Масса сорбента, г	Время, ч	Нагрев сорбента	Механоактивация	Перемешивание	УФ-излучение	Ультразвук	40 °С	90 °С	R, %
0,1	0,5	-	-	+	-	-	-	-	0
0,1	0,5	-	+	+	-	-	-	-	60
0,25	1	-	+	+	+	-	+	-	80
0,25	1	-	+	+	-	+	+	-	80
0,25	1	-	+	+	-	-	+	-	79
0,25	1	-	+	+	-	-	-	+	82
0,25	2	-	+	+	-	-	-	-	77
0,25	2	-	+	+	-	-	+	-	86
0,25	2	+	+	+	-	-	+	-	97

Можно видеть, что механоактивация – необходимое условие для проявления графитом сорбционных свойств по отношению к Cr (VI), они проявляются и в отсутствие УФ- и УЗ-воздействия. Нагревание раствора и увеличение времени контакта сорбента с раствором, нагрев сорбента до 250 °С в течение 2 суток после проведения механоактивации способствуют увеличению степени сорбции. Зависимость степени сорбции хрома на механоактивированном графите от pH приведена на рисунке 1.

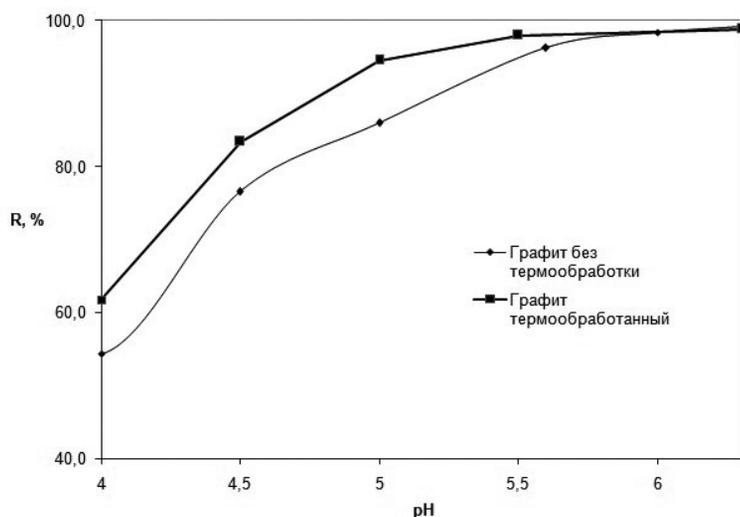


Рис. 1. Зависимость степени сорбции Cr (VI) от pH ацетатного буферного раствора. 0,1 г графита/15 см³ раствора 50 мг/дм³. Время сорбции 1 час, нагрев 90 °С

Можно видеть, что увеличение pH до 6 и выше позволяет сорбировать более 98% Cr (VI), вероятно, при этом на поверхности сорбента образуется гидроксид хрома (III). Результаты оптимизации массы сорбента и времени сорбции приведены в таблице 2.

Полученные данные проверены на соответствие теоретической модели Ленгмюра, установлено, что коэффициент корреляции равен 0,979. Вычислена максимальная теоретическая емкость механоактивированного графита a_m в отношении Cr (VI) – 37 мг/г, что в 10 раз превышает аналогичный показатель для механоактивированного рутила в работе [3] (3,8 мг/г) и для активированных углей в работе [7] (0,28–17,27 мг/г).

Степень сорбции Cr (VI) в зависимости от времени и массы сорбента. 15 см³ раствора Cr (VI) 50 мг/дм³, pH 6,3, нагрев до 90 °С

Масса, г	Время, ч	Степень сорбции, R, %
0,1	0 (перемешивание без нагрева 30 с)	35,3
0,1	0,25	75,5
0,1	0,5	92,9
0,1	1	99,2
0,1	2	100
0,1	3	100
0,025	1	54,6
0,05	1	87,7
0,25	1	100
0,5	1	100

Оптимальное соотношение – 0,1 г сорбента / 15 см³ раствора, время сорбции – 1 час. Построена изотерма сорбции хрома (VI) на механоактивированном графите, термически обработанном после помола, при pH 6,3 (рис. 2).

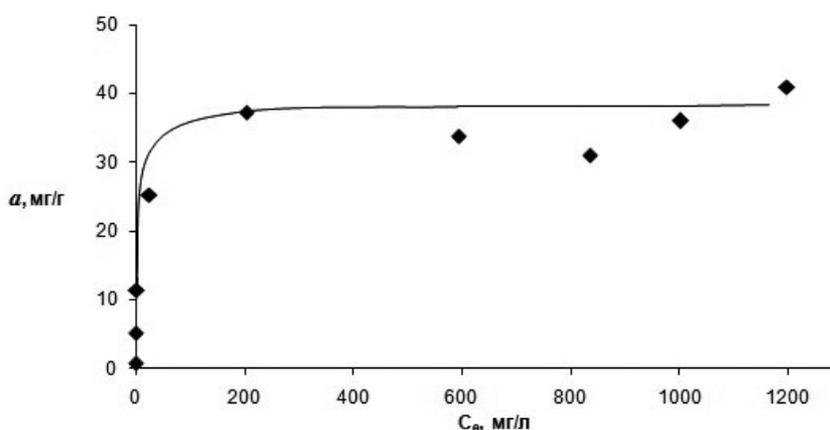
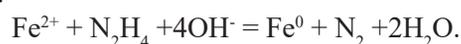


Рис. 2. Изотерма сорбции Cr (VI) на механоактивированном графите

Механоактивированный графит был опробован для очистки от хрома сточной воды предприятия, занимающегося производством соединений хрома. Изначально, согласно результатам химического анализа методом ИСП-АЭС, вода содержала 350 мг/дм³ Cr (VI), высокие концентрации Na⁺, Cl⁻ и SO₄²⁻-ионов и имела pH 12. Вода была разбавлена с нейтрализацией серной кислотой, добавлен ацетатный буфер до pH 5. После сорбции в указанных выше оптимальных условиях сорбент отделялся фильтрованием. Результаты анализа фильтрата показали общее содержание хрома в пределах от 0,2 до 0,9 мг/дм³ (N = 5). Таким образом удалось очистить воду от содержащегося в ней хрома на 98,7–99,7%, однако остаточная концентрация хрома превышает ПДК для хрома (VI) в питьевой воде по [1]. Вода была подвергнута второй стадии очистки. В качестве реагента для доочистки воды был использован золь частиц железа, полученный по реакции:



К очищенной на первой стадии сточной воде добавляли 5%-ный золь частиц Fe⁰ в соотношении объемов 20 к 1, перемешивали в течение 15 минут и проводили центрифугирование 15 мин на скорости 8000 об/мин. В растворе над осадком, по результатам анализа методом ИСП-АЭС, содержалось от 0,001 до 0,012 мг/дм³ хрома (N = 4). Таким образом, в результате второй стадии очистки удалось снизить содержание хрома в сточной воде ниже ПДК для Cr (VI) в питьевой воде.

Таким образом, механоактивированный графит показал себя эффективным сорбентом для удаления относительно высоких концентраций хрома (VI) из воды. До уровня ПДК доочистка возможна в сочетании с применением золя частиц Fe (0).

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Список литературы

1. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Минздрав России, М., 2002.
2. Мельчакова О. В., Печищева Н. В., Коробицына А. Д. // Цветные металлы. 2019. № 1. С. 32–39.
3. Печищева Н. В., Белозерова А. А., Шуняев К. Ю. Способ сорбционной очистки водных растворов от мышьяка. Патент на изобретение RU 2682569 C1, 19.03.2019.
4. Pechishcheva N. V., Korobitsyna A. D., Vinogradova E. O. et al. // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2313. P. 050024.
5. Печищева Н. В., Эстемирова С. Х., Кожина Г. А. и др. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44, № 11. С. 49–54.
6. Kozhina G. A., Estemirova S. Kh., Pechishcheva N. V. et al. // Adv. Powder Tech. 2017. V. 28. P. 1202–1212.
7. Rao V. D., Subba Rao M. V., Murali Krishna M. P. S. // Chem. Chem. Technol. 2020. V. 14. P. 362–371.

УДК 662.739. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.53.11.090

ОБОСНОВАНИЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ ПРИ СЖИГАНИИ В СОСТАВЕ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ УГЛЯ И ДРЕВЕСИНЫ

Г. В. Кузнецов, С. А. Янковский

(Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, Jankovsky@tpu.ru)

В настоящее время мировым сообществом решаются две задачи глобального значения. Первая – эффективная переработка производственных и бытовых отходов и вторая – кардинальное снижение загрязнения антропогенными газами атмосферы Земли. Важнейшей проблемой развитых государств, обладающих крупнейшими запасами леса (например, в России они составляют более 80 млрд куб. м), является утилизация отходов лесопереработки (в РФ объемы отходов ежегодно составляют более 30 млн м³ в год) [1]. Основными же поставщиками антропогенных газов являются тепловые электрические станции, сжигающие уголь. Отказаться от этого топлива энергетики не могут, так как «угольные» ТЭС мирового сообщества вырабатывают более 36% электроэнергии (в Китае более 50%). Решение проблемы загрязнения окружающей среды такими ТЭС является важнейшей задачей энергетиков и ученых многих государств (Китай, США, Германия, Россия и др.) [2].

Одним из наиболее перспективных вариантов решения этих двух глобальных проблем является совместное сжигание отходов переработки деловой древесины в смеси с энергетическими углями. При сжигании таких смесевых топлив снижаются выбросы антропогенных оксидов. Установлено [3, 4], что совместное сжигание угля с биомассой приводит к значительному снижению выхода антропогенных оксидов по сравнению с концентрациями этих газов в дымовых газах угольных ТЭС. Но к настоящему времени не установлены физические и химические процессы, приводящие к подавлению оксидов серы и азота при термическом разложении смесей частиц биомассы и угля, что существенно ограничивает возможности проведения опытно-конструкторских работ по созданию технологий утилизации отходов лесопереработки при их совместном сжигании с углями.

Ранее была сформулирована гипотеза о возможном механизме подавления выхода оксидов серы в газообразных продуктах пиролиза таких смесей в результате термохимического взаимодействия промежуточных продуктов термического разложения угля и древесины [5].

Существенное снижение содержания оксидов серы в газообразных продуктах сгорания смесей угля и древесины происходит в результате взаимодействия этих оксидов с парами воды, образующимися при пиролизе древесины, и последующими реакциями паров серной кислоты с оксидами металлов минеральной части углей при высоких температурах. Но эта гипотеза не была обоснована по результатам специальных исследований.

Цель работы – установление по результатам экспериментальных и теоретических исследований основных закономерностей процессов совместного термического разложения смесей измельченного угля и диспергированной древесины в типичном для практики диапазоне (до 800 °С) температур среды

и механизмов взаимодействия газообразных и твердых продуктов пиролиза таких смесей между собой. Достижение этой цели обеспечивает обоснование эффективности сжигания отходов лесоперерабатывающих предприятий в составе топливных смесей на основе угля и древесины в топках котельных агрегатов большой (теплоэлектростанции и теплоэлектроцентрали) и малой (котельные) энергетики.

При проведении экспериментальных исследований для формирования смесевых топлив исходными выбраны древесные опилки (в основном сосновых пород деревьев), которые остаются после пиления деловой древесины на лесоперерабатывающем предприятии ООО «Дзержинский ЛПК», г. Томск. Второй компонентой смеси были выбраны типичные энергетические угли шести марок: бурый уголь марки (ЗБ) месторождения «Балахтинское», Красноярск, Россия; бурый уголь месторождения «Майкубен», Казахстан; бурый уголь месторождения «Шив-Овоо», Монголия; каменный уголь марки СС месторождения «Экибастуз», Казахстан; уголь марки Т (Тоший) месторождения «Алардинское», Кузбасс, Россия; уголь марки Д «Длиннопламенный» месторождения «Листвяжное», Кузбасс, Россия. Эти угли используются в качестве основного топлива на многих электростанциях (например, Берёзовская ГРЭС, Приморская ГРЭС, Хабаровская ТЭЦ-3, Комсомольская ТЭЦ-2, Рефтинская ГРЭС, Степногорская ТЭЦ).

Топливные смеси формировались на основе отходов лесопереработки (средний размер частиц в диапазоне от 100 до 200 мкм при исследовании навесок массой до 15 г и размерами от 1 до 3 мм при исследовании групп частиц углей и одной частицы древесины) и углей шести разных месторождений (средний размер частиц использовавшихся в экспериментах углей составлял от 40 до 80 мкм для навесок до 15 г и от 1 до 3 мм для группы из нескольких частиц углей и древесины).

Определены технические характеристики исследовавшихся смесей (калорийность, зольность, влажность и выход летучих). Результаты анализа теплоты сгорания, влажности, зольности, выхода летучих веществ и элементный анализ исследовавшихся смесевых топлив показали, что увеличение доли древесной биомассы до 50% в смеси с углями приводит к незначительному снижению калорийности таких топлив (максимальное снижение составило менее 7% для смеси на основе угля марки ЗБ Красноярского месторождения). Был выполнен анализ элементного состава исходных топлив с применением элементного анализатора Flash 2000 CHNS (Thermo Fisher Scientific, США). Анализ содержания серы в золе исследовавшихся исходных топливных компонент, а также смесей на их основе показал неаддитивное снижение содержания серы при частичной замене угля древесиной.

Разработаны методики проведения исследований по анализу процессов секвестирования серы в продуктах сгорания при термическом разложении смесевых топлив в воздушной среде и в инертной, а также по установлению времени задержек воспламенения.

Топливные смеси перед экспериментами формировались следующим образом. Массовые доли угля и древесины для всех видов экспериментов подбирались так, чтобы массовые соотношения компонент (уголь/древесина) соответствовали следующим концентрациям: 90% / 10%; 75% / 25%; 50% / 50%.

Экспериментально установлено, что древесная биомасса для всех шести видов углей является иницирующей добавкой, способствующей ускорению процессов воспламенения при более низкой температуре (от 400 °С). С увеличением температуры среды процессы пиролиза протекают значительно быстрее, и влияние древесной компоненты на время задержки зажигания становится менее значимым в том случае, когда размеры частиц угля и древесины достаточно малы и сопоставимы друг с другом. С увеличением размеров частиц угля и древесины от 1 до 3 мм влияние доли древесины становится существенным (также и при высоких температурах термического разложения смесевых топлив) [3].

Газовый анализ продуктов термического разложения смесевых топлив, сформированных на основе отходов переработки древесины и шести марок углей, показал существенное (от 60% до 92%) и неаддитивное снижение выбросов оксидов серы в окружающую среду при увеличении доли древесины в смеси с углем.

Элементный анализ зольных остатков исследовавшихся топливных смесей выполнен с применением нескольких приборов: элементного анализатора X-Supreme 8000 (анализатор химического состава), оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP Duo, Thermo Scientific, рентгеновского дифрактометра XRD-7000S. Определялись элементные составы зольных остатков всех исследовавшихся топливных смесей на основе сосновых опилок и шести марок углей в широком диапазоне температур термического разложения смесевых топлив и при различном расположении частиц древесины и углей относительно друг друга (например, счетное количество от 5 до 200 шт.) или навески массой до 15 г [4]. Анализ результатов выполненных экспериментов позволяет сделать вывод

о существенном приросте доли сульфатов кальция и алюминия в золе всех исследовавшихся смесевых топлив на основе отходов переработки древесины и шести видов углей.

По результатам экспериментальных исследований можно сделать вывод о существенном влиянии древесины на формирование в золе смесевых топлив с типичными энергетическими углями шести месторождений сульфатов кальция и алюминия. Сравнение результатов экспериментальных исследований смесевых топлив, сформированных из одной частицы древесины и группы пяти частиц угля в различном соотношении по массе (от 0% до 50%), с результатами, полученными при анализе смесевых топлив с навесками массой до 15 г в диапазоне размеров от 200 до 1000 мкм, показало их хорошее соответствие. Результаты экспериментальных исследований подтверждают эффективность технологии сжигания смесевых топлив на основе отходов переработки древесины и энергетических углей шести месторождений в топках котельных установок ТЭС с целью энергоресурсоэффективной экологически безопасной переработки техногенных отходов обработки деловой древесины и минимизации экологического воздействия угольных ТЭС на окружающую среду.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-29-24099\18.

Список литературы

1. Стратегия развития лесной отрасли до 2030 года [Электронный ресурс]. URL: https://mediawood.ru/strategiy_razvitiy_le-snoi_otrasli_do_2030_new (дата обращения: 17.05.2021).
2. Krzywański J. и др. Modelling of CO₂, CO, SO₂, O₂ and NO_x emissions from the oxy-fuel combustion in a circulating fluidized bed // Fuel Process. Technol. 2011. Т. 92, №3. С. 590–596.
3. Kuznetsov G. V. и др. Ignition of particles of finely dispersed fuel mixtures based on coal and fine wood // Energy. Elsevier Ltd. 2021. Т. 220.
4. Kuznetsov G. V. и др. Mechanism of the Suppression of Sulfur Oxides in the Oxidative Thermolysis Products of Coals upon Their Combustion in a Mixture with Dispersed Wood // Solid Fuel Chem. 2020. Т. 54, №5.
5. Kuznetsov G. V. и др. Mechanism of Sulfur and Nitrogen Oxides Suppression in Combustion Products of Mixed Fuels Based on Coal and Wood // Combust. Sci. Technol. 2018.

УДК 53.06:09,67.08. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.79.55.091

РАЗРАБОТКА ПЛАЗМОТРОНА ДЛЯ ДОЖИГАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ

С. В. Анахов¹, Г. В. Харина¹, И. Ю. Матушкина², Б. Н. Гузанов¹

(1 – ФГАОУ ВО РГППУ, г. Екатеринбург, Россия, sergej.anahov@rsyru.ru; 2 – ФГАОУ ВО УрФУ имени Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, 227433@rambler.ru)

Одна из задач, реализуемых в рамках национального проекта «Экология», связана с запуском нескольких больших мусоросжигательных заводов (МСЗ). Из-за того, что многие МСЗ и применяемые для утилизации отходов пиролизные установки не отвечают современным экологическим требованиям по концентрациям супертоксикантов (диоксинов и фуранов, тяжелых металлов и их соединений) в токсичных летучих золах, приходится обращать серьезное внимание на используемые в них системы очистки газов [1]. В связи с этим перспективным представляется дооснащение различных установок по термической переработке различного вида отходов плазменными дожигателями, что позволит существенно повысить экологический эффект их внедрения за счет упрощения многоступенчатой системы обезвреживания газов, образующихся после термической переработки отходов. Метод плазменной инсинерации («сжигания») на настоящий момент является фактически безальтернативным для обезвреживания образующихся при сжигании газообразных супертоксикантов [1].

В рамках реализации НИОКР по гранту РФФИ «Разработка фундаментальных научных основ применения процессов плазменной инсинерации в технологиях рециклинга отходов» (2019–2021 гг.) авторами статьи были проведены исследования, обосновывающие применимость плазмотронов для обезвреживания газообразных токсичных выбросов, образующихся в процессе термической утилизации

отходов. Для изучения эффективности технологии плазменного обезвреживания отходов была разработана оригинальная конструкция плазмотрона-утилизатора с камерой смешения (КС), в которой конструктивными и технологическими способами организуется взаимодействие двух газовых потоков – формирующей плазменную дугу (струю) и вторичного потока токсичного газа. Для определения газодинамических параметров газоплазменного потока в КС плазмотрона-утилизатора токсичных газовых выбросов были использованы методы математического моделирования в программной среде SolidWorks. Были исследованы различные конфигурации камеры смешения (цилиндрического и конфузорного типа), а также разные способы ввода токсичного газа в плазменную струю (двух- и четырехканальная подача под различными углами к оси плазменной струи), обеспечивающие различные способы нагрева объема утилизируемого газа [2].

Характерной особенностью предложенной конструкции плазмотрона-утилизатора (рис. 1) является вынесение камеры дожигания и узла подачи в неё обезвреживаемых газов за пределы соплового узла, за счет чего удалось решить проблему термохимической стойкости катодного узла и использовать для нагрева более простой тип плазмотрона постоянного тока по сравнению с достаточно сложными для широкого внедрения высокочастотными индукционными плазмотронами. Для данной конструкции была разработана оригинальная система газовихревого взаимодействия плазмообразующего и утилизируемого газа, включающая в себя ряд решений, ранее примененных авторами при создании новых систем газовихревой стабилизации в металлорежущих плазмотронах постоянного тока (оптимизированные конструкции газоздушного тракта с оригинальными завихрителями и камерами, формирующими газовые потоки).

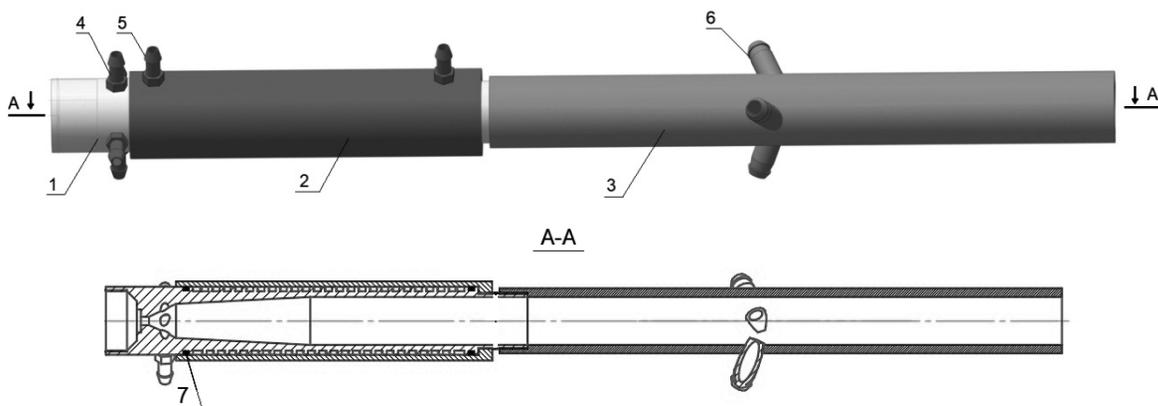


Рис. 1. Плазменный утилизатор (сборочная модель и схема):

- 1 – сопло; 2 – кожух охлаждения сопла; 3 – выходная труба (система закалки); 4 – штуцер сопла; 5 – штуцер системы охлаждения; 6 – штуцер системы закалки; 7 – герметизирующее кольцо

В предложенной конструкции плазмотрон, генерирующий высокоэнтальпийную воздушно-плазменную вихревую дугу (струю) с температурой порядка 7 тыс. К на оси, сопряжен с устройством тангенциального ввода обезвреживаемых газов и цилиндрическим соплом – камерой смешения, в пределах которой происходит интенсивный процесс перемешивания газов в объеме, нагреваемом плазменной дугой длиной не менее 170 мм. Подача токсичных газов происходит по 4 патрубкам диаметром 4 мм, расположенным перпендикулярно оси КС на расстоянии 11 мм от среза сопла. Сама камера смешения (рис. 2) представляет из себя два конфузорных расширения с конусными углами 50° и 6°, сопряженных с цилиндрической частью КС. Подобная конструкция обеспечивает резкое расширение струи плазменного газа в пространстве за срезом сопла плазмотрона с последующим формированием равномерно прогретого объема КС, заполненного вихревым потоком интенсивно перемешанного утилизируемого и плазмообразующего газа.

Данная конструкция была разработана по результатам численного 3D-моделирования газодинамических процессов в КС при различных технологических особенностях процесса (расходах плазмообразующего и утилизируемого газа, мощности дуги и т.д.), показавших возможность нагрева обезвреживаемой газовой смеси в диапазоне 2–10 м/с при средних температурах 2000–4000 К. Поскольку нагрев до высоких температур происходит фактически во всем объеме КС, помимо традиционной системы охлаждения соплового узла плазмотрона, предусмотрена дополнительная система охлаждения КС. В представленной в данной статье конструкции плазмотрона-утилизатора КС сопряжена с си-

стемой закалки, имеющей цилиндрическую форму с патрубками подачи охлаждающего газа (рис. 1). Тангенциальная подача большого объема охлаждающего газа необходима для предотвращения процессов рекомбинации исходных компонент токсичного газа, претерпевших различные виды физических и химических превращений в процессе высокотемпературного нагрева в КС.

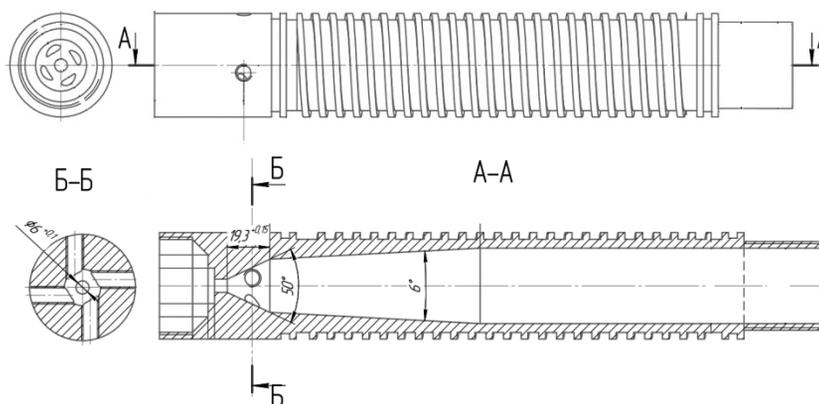


Рис. 2. Камера смешения плазменного утилизатора (схема)

Необходимость использования системы закалки в плазмотроне-утилизаторе вытекает из результатов исследований, проведенных авторами в обоснование эффективности температурно-временных параметров нагрева для обезвреживания наиболее часто образующихся супертоксикантов – оксидов азота и аммиака [3], а также диоксинов и их прекурсоров (бензола, хлорбензола, дифенила и др.). Как известно, образование диоксинов происходит не только в зоне горения отходов при недостатке кислорода, но и в зоне охлаждения отходящих газов, из-за чего установки по сжиганию отходов представляют собой еще один источник загрязнения окружающей среды. При этом в зоне охлаждения отходящих газов между продуктами сгорания диоксинов возможен их повторный многостадийный синтез за счет образования прекурсоров диоксинов с последующей их трансформацией в полихлорированные дибензодиоксины. Учитывая наличие в продуктах сгорания сажи, металлов и их оксидов, обладающих каталитическими свойствами [4], вероятность синтеза прекурсоров диоксинов довольно высока. Одним из таких прекурсоров является хлорбензол (C_6H_5Cl), образование которого в зоне охлаждения, минуя промежуточные стадии, можно представить схемами реакций 1 и 2 (табл.), а последующее превращение хлорбензола в тетрахлордibenзо-*n*-диоксин ($C_{12}H_4O_2Cl_4$) описывается реакцией 3 (табл.). На основании справочных материалов о тепловом эффекте и энергии Гиббса [5] авторами были определены значения температур, соответствующих состоянию термодинамического равновесия для подобных реакций.

Таблица

Значения энтальпийного и энтропийного факторов и температур в состоянии термодинамического равновесия реакций образования и превращения хлорбензола

№	Реакция	ΔH_{298}^0 р-ни, кДж	ΔS_{298}^0 р-ни, кДж/К	T, К
1	$12CO + 11H_2 + Cl_2 = 2C_6H_5Cl + 6H_2O$	-1126,12	-2,2	511,87
2	$6CO + 8H_2 + HCl = C_6H_5Cl + 6H_2O$	-2155,26	-0,93	2317,48
3	$2C_6H_5Cl + 2,5O_2 = C_{12}H_4O_2Cl_4 + 3H_2O$	-997,2	-0,35	2849,14

Из таблицы видно, что синтез хлорбензола по реакции 1 становится невозможным при температуре выше 512 К, а образование тетрахлордibenзо-*n*-диоксина из его прекурсора хлорбензола (3) – при температуре выше 2850 К. Как было показано в ходе исследования, подобные температуры можно обеспечить в КС плазмотрона-утилизатора, однако для предотвращения образования прекурсоров диоксинов и последующей их трансформации в полихлорированные дибензодиоксины в зоне охлаждения отходящих газов необходимо применение системы закалки, обеспечивающей высокие скорости охлаждения высокотемпературного потока.

Статья опубликована при поддержке гранта РФФИ №19-08-00190.

Список литературы

1. Kawakami I., Sase E., Yagi Y., Sakai S. Dioxin-like Compounds from An Incineration Plant of Normal Municipal Solid Waste // Organogalogen Compounds. 2000. Vol. 46. P. 197–200.
2. Matushkin A. V., Anakhov S. V., Pyckin Yu. A. Study of the Processes of High Temperature Material Heating for Plasma Recycling // Materials Science Forum. 2020. Vol. 989. P. 775–780.
3. Matushkin A. V., Anakhov S. V., Kharina G. V. On the Efficiency of Nitrogen-containing Gaseous Waste Plasma Afterburning // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 969. P. 012041.
4. Юфит С. С. Европейские нормы для мусоросжигательных заводов. М.: Джеймс, 2001. 48 с.
5. Корепанов М. А., Петров В. Г. Термодинамические свойства некоторых индивидуальных полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т. 10, №2. С. 222–227.

УДК 544.47. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.32.99.092

ПОЛУЧЕНИЕ НОРМАЛИЗОВАННОГО ТОПЛИВА ИЗ ФАКЕЛЬНЫХ ГАЗОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА: ДИЗАЙН КАТАЛИЗАТОРА, МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Д. И. Потемкин^{1,2}, С. И. Усков², А. Б. Шигаров², В. А. Собянин², А. С. Брайко², П. В. Снытников^{1,2}
(1 – Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия, potema@catalysis.ru;
2 – Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия, pvsnyt@catalysis.ru)

В настоящее время во всем мире существует острая проблема факельного сжигания углеводородных газов. Миллиарды кубометров газа теряются на факельных установках из-за отсутствия необходимой транспортной или перерабатывающей инфраструктуры либо экономической неэффективности. Факельные газы (ФГ) включают в себя попутный нефтяной газ (ПНГ), газы сепарации установок кондиционирования газа на морских месторождениях, сланцевый газ и нефтезаводские газы. Эти многокомпонентные газовые смеси состоят в основном из метана и его гомологов с некоторыми инертными компонентами, такими как CO_2 , N_2 , и не могут быть закачаны в трубопроводы из-за высокой температуры точки росы, а также непосредственно использованы в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания (ДВС) из-за высокой теплотворной способности и риска детонации. Таким образом, необходим альтернативный способ утилизации ФГ.

В работе рассмотрена низкотемпературная паровая конверсия легких C_{2+} -углеводородов в CH_4 , CO_2 и H_2 на никелевых катализаторах при 250–350 °С и мольном отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{2+}$ 0,5–1, которая позволяет снизить калорийность газа, индекс Воббе и температуру точки росы, что открывает возможность трубопроводного транспорта получаемых газовых смесей и их использования в качестве топлива для ДВС. Показана возможность регулирования качества получаемого топливного газа путем кинетически контролируемой частичной конверсии этана, пропана и бутанов. Определены параметры тепло- и массопереноса в слое катализатора. Показано, что проведение реакции в адиабатическом реакторе затруднительно из-за разогрева смеси. Оптимизированы параметры трубчатого реактора. Рассчитаны условия проведения реакции для получения из ПНГ различных составов для получения газовых смесей, удовлетворяющих СТО Газпром к природному газу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24015 мк.

СТИМУЛИРОВАННАЯ НЕТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМОЙ ПЕРЕРАБОТКА ХЛОРБЕНЗОЛОВ В НАНОСТРУКТУРЫ

И. В. Бодриков¹, Е. Ю. Титов¹, А. Л. Васильев², Р. С. Ковылин³, Д. Ю. Титов¹

(1 – Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, г. Нижний

Новгород, e.titov@nntu.ru; 2 – Институт кристаллографии им. А. А. Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия, a.vasiliev56@gmail.com;

3 – Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, Россия, roman@iomc.ras.ru)

Нетермическая плазма в жидкой фазе как метод экстремального воздействия при стимулировании химических процессов приобретает важное значение в решении проблем экологически безопасной переработки техногенных отходов в востребованные продукты.

Хлорированные ароматические соединения представляют собой опасные вещества, загрязняющие окружающую среду [1]. Рациональная переработка этих соединений как вторичного сырья является актуальным направлением в защите окружающей среды [2, 3]. Традиционным методом утилизации хлорированных ароматических углеводородов является сжигание, которое приводит к образованию высокотоксичных полихлорированных диоксинов и дибензофуранов [4–7]. Авторами разрабатывается метод переработки полихлорированных органических соединений в ликвидные материалы [8–10], основанный на принципе индуцирования процессов трансформации перерабатываемых соединений действием низковольтных разрядов в жидкой фазе.

В настоящей работе приводятся результаты трансформации хлорбензола, 1,2-дихлорбензола и 1,2,4-дихлорбензола при действии низковольтных импульсных разрядов в жидкой фазе.

На рисунке 1 показана схема экспериментальной установки с объемом 40 см³. Внутри реактора установлены графитовые электроды диаметром 6 мм. Источник постоянного напряжения 60 В (VS) емкостью 20090 мкФ использовался для генерации электрических разрядов.

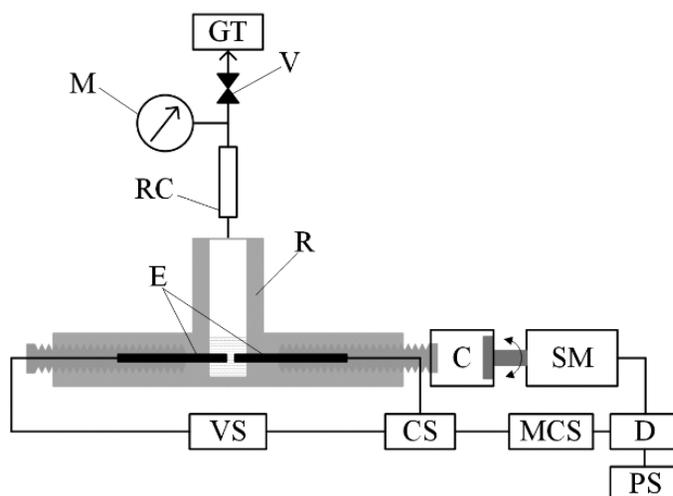


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

R – реактор; RC – обратный холодильник; E – электроды; M – манометр; V – клапан; GT – газополучитель; C – муфта; SM – шаговый двигатель; D – драйвер шагового двигателя; БП – блок питания шагового двигателя; CS – датчик тока; MCS – микропроцессорная система управления; VS – источник напряжения

Фазовый состав продуктов трансформации хлорбензолов представлен в таблице. Образующийся газ в основном состоит из хлороводорода. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ твердых продуктов выявил, что образующиеся наноструктуры в основном состоят из углерода (98,6–99,3% ат.), а содержание хлора незначительное и практически не зависит от его содержания в исходном субстрате. Незначительное содержание кислорода в составе наноструктур, вероятно, обусловлено окислением при сушке твердых продуктов на воздухе.

Фазовый состав продуктов переработки хлорбензолов

Характеристики процесса	Субстраты		
	Хлорбензол	Дихлорбензол	Трихлорбензол
Конверсия, % масс.	5,0	27,7	51,6
Время реакции, мин	60	60	45
Выход газа, % масс.	78,5	50,3	48,4
Выход твердых продуктов, % масс.	21,5	49,7	51,6
Содержание С, % ат.	98,6	98,6	99,3
Содержание Cl, % ат.	0,4	0,2	0,3
Содержание О, % ат.	1,0	1,2	0,4

Твердофазные продукты, образующиеся из хлорбензолов при действии низковольтных разрядов, представляют собой наноразмерные структуры, организованные в ансамбли. На рисунке 2 представлено типичное изображение наноструктур поликонденсации хлорбензолов.

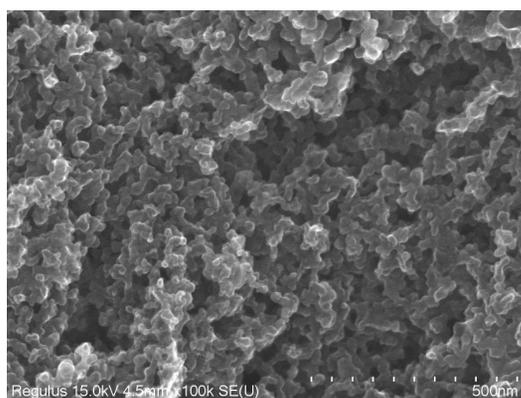
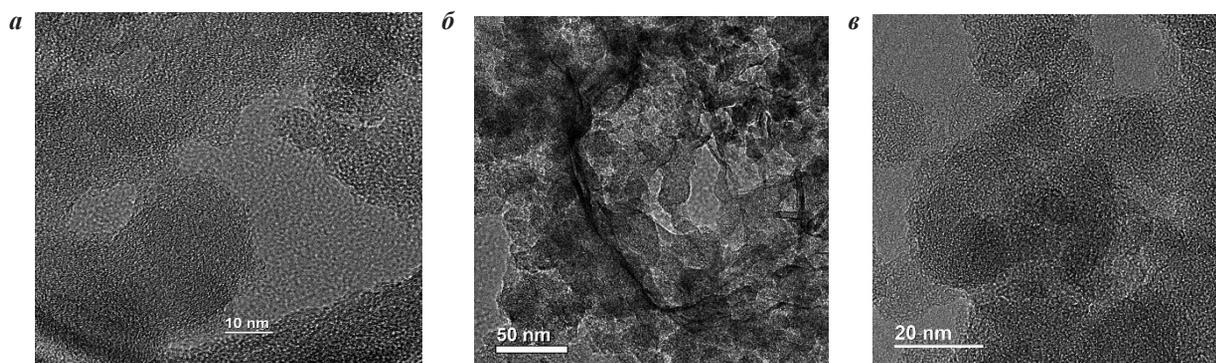


Рис. 2. Микрофотографии углеродных наноструктур при поликонденсации хлорбензола

На рисунке 3 приведены светлопольные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изображения наноструктур, полученные при поликонденсации хлорбензолов. Так, при действии нетермической плазмы хлорбензол образует округлые вытянутые наночастицы с сильно дефектной графитоподобной структурой и размерами менее 50 нм и графитовые волокна (рис. 3, *а*). Поликонденсация о-дихлорбензола приводит к образованию наноструктур в форме округлых наночастиц, вытянутых пузырьков, волокон и наногорнов (рис. 3, *б*). Трихлорбензол при действии нетермической плазмы образует только наноструктуры в виде агломератов округлых аморфных частиц (рис. 3, *в*).

Рис. 3. Светлопольное ПЭМ изображение наноструктур поликонденсации: *а* – хлорбензол; *б* – дихлорбензол; *в* – трихлорбензол

Действие низковольтных импульсных разрядов на субстраты в жидкой фазе можно представить как перевод молекулы хлорбензола из синглетного состояния в триплетное [8]. Переход молекул хлорбензолов в триплетную конфигурацию обеспечивает значительную их активацию. В возбужденных мо-

лекулах, как показано в работах [8–10], длина связи C–Cl удлиняется до состояния, близкого к полному разрыву. В такой молекуле атом хлора без большого энергетического барьера вовлекает в реакцию межмолекулярного элиминирования HCl водород другой молекулы хлорбензола в синглетном состоянии с образованием двух арильных радикалов. Полученные интермедиаты инициируют начало формирования наноразмерных структур.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24008.

Список литературы

1. Versonnen B. J., Arijns K., Verslycke T., Lema W., Janssen C. R. In vitro and in vivo estrogenicity and toxicity of o-, m-, and p-dichlorobenzene // *Environ. Toxicol. Chem.* 2003. V. 22. P. 329–335.
2. Peng N., Liu Z., Liu T., Gai C. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during hydrothermally treated municipal solid waste combustion for energy generation // *Appl. Energy.* 2016. V. 184. P. 396–403.
3. Liu X., Fiedler H., Gong W., Wang B., Yu G. Potential sources of unintentionally produced PCB, HCB, and PeCBz in China: A preliminary overview // *Front. Environ. Sci. Eng.* 2018. V. 12. P. 1–14.
4. Горбунова Т. И., Первова М. Г., Забелина О. Н., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. // Полихлорбифенилы. Проблемы экологии, анализа и химической утилизации. М.: Красанд, 2011. 400 с.
5. Занавескин Р. Л., Аверьянов В. А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // *Успехи химии.* 1998. № 67. С. 788–800.
6. Vermeulen I., Caneghem J. V., Vandecasteele C. Indication of PCDD/F formation through precursor condensation in a full-scale hazardous waste incinerator // *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2014. V. 16. P. 167–171.
7. Weber R., Sakai T., Hagenmaier H. Low temperature decomposition of PCDD/PCDF, chlorobenzenes and PAHs by TiO₂-based V2O5-WO₃ catalysts // *Appl. Catal. B.* 1999. V. 20. P. 249–256.
8. Bodrikov I. V., Titov Yu. E., Subbotin A. Y., Grinvald I. I., Titov D. Yu., Razov E. N. Condensation of chloromethanes and their binary systems with triphenylphosphine induced by low-voltage discharges // *Plasma Processes and Polymers.* 2020. V. 17.
9. Bodrikov I. V., Kut'in A. M., Titov E. Yu., Titov D. Yu., Gazizullin R. R. Low-voltage electron-induced reaction of chlorobenzene in liquid phase // *High Energy Chemistry.* 2017. V. 51. P. 60–64.
10. Bodrikov I. V., Titov E. Yu., Grinval'd I. I., Titov D. Yu., Kurskii Yu. A., Razov E. N. Doping Effect of Triphenylphosphine in the Condensation of Tetrachloromethane Induced by Low-Voltage Discharges // *High Energy Chemistry.* 2020. V. 54. P. 72–75.

УДК 669.502.13. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.14.12.094

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ЭКОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

*П. А. Козлов, А. М. Паньшин, С. А. Якорнов, П. А. Избрехт,
Ф. П. Головкин, Д. А. Ивакин, О. А. Фатхутдинова*

(ОАО «УГМК», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, belozerova@tu-ugmk.com)

Развитие промышленности и ее ведущей отрасли – металлургии приводит к общему загрязнению планеты, поэтому в последние годы при разработке инновационных решений особое внимание уделяется вопросам экологии. Технологический цикл в металлургии сопровождается образованием различных отходов: твердых, жидких и газообразных. В цветной металлургии, где преобладают комбинированные технологии, образуются все виды отходов.

Челябинский цинковый завод расположен внутри мегаполиса на главной автомобильной магистрали, поэтому особый интерес может представлять решение проблем экологии АО «Челябинский цинковый завод» (ЧЦЗ). На предприятии разработаны и внедрены экологические мероприятия, снижены выбросы в атмосферу, сбросы в водоем, утилизируются в производственном цикле не только собственные твердые отходы, но и цинксодержащие отходы других отраслей промышленности.

Снижение выбросов в атмосферу. Основным источником образования технологических отходящих газов являются обжиговые и вельц-печи. Все обжиговые газы поступают на утилизацию примесей (ртуть, селен) в электрофильтры и промывные башни. После извлечения в сернокислотном цехе из очищенных газов сернистого ангидрида их выбрасывают в атмосферу. Внедрение комплекса мероприятий, главным из которых является система двойного контактирования, позволило обеспечить ПДВ,

причем содержание сернистого ангидрида не превышает 0,05%. Разработана технология утилизации ртутно-селенового шлама. Внедрение нового способа обработки шлама позволило обеспечить извлечение из него ртути в условиях действующих производств [1]. В цинковом производстве основным источником загрязнений является окисный передел. Решение экологических проблем велось в двух направлениях: модернизация технологии и утилизация образующихся отходов. Внедрение флюсующих добавок (известняк, доломит) на вельцевании позволило снизить содержание сернистого ангидрида в отходящих газах вельц-печей с 1,5–2,5 до 1–1,2 г/нм³. В качестве компонента, содержащего оксид кальция, используется отход цинкового производства – известковые шламы от очистки сточных вод. Однако для АО «ЧЦЗ», с учетом расположения предприятия, местными санитарными органами установлены нормативы для вельц-цеха в 2–9 раз ниже полученных результатов при использовании в шихте добавки оксида кальция.

Максимальное извлечение SO₂ из существующих методов сероочистки обеспечивает мокрый способ с использованием в качестве реагента известняка; степень очистки такими способами достигает до 98%. При этом образуется гипс (CaSO₄ × 2H₂O). В дальнейшем гипс может быть использован в производстве строительных материалов. Время контакта газовой и жидкой фаз, величина поверхности границы фаз и соотношение интенсивности течения обеих фаз улучшают эффективность процесса, абсорбция проводится в полном скруббере с орошением циркуляционной суспензией. Кроме очистки от SO₂, санитарные органы предъявляют нормативы по содержанию оксида углерода в отходящих газах. Наибольший интерес для очистки промышленных газовых выбросов представляют термические и каталитические способы.

Для проверки пригодности каталитического метода для условий АО «ЧЦЗ» были проведены пилотные испытания катализатора датской компании HALDOR TOPSOE A/S на укрупненной пилотной установке Catox-200b.

Испытания показали:

- очистка отходящих газов от СО принципиально возможна. Достигнут показатель эффективности очистки 96–99%, концентрация СО в очищенном газе составила 10–315 мг/нм³;
- в присутствии диоксида серы на уровне 133–611 мг/м³ срок службы катализатора составил двое суток, после чего активность катализатора упала до неприемлемых значений.

Система сероочистки, планируемая к установке перед системой очистки от СО, предполагает очистку до уровня не выше 225 мг/нм³.

При попадании газа с концентрацией SO₂ выше предусмотренной проектом в установку каталитического окисления произойдет значительное сокращение срока жизни катализатора за счет потери активности.

Таким образом, технология каталитического окисления не может адаптироваться под резкие колебания и является недостаточно гибкой для использования в паре с вельц-процессом.

Регенеративное термическое окисление (РТО) основано на окислении угарного газа до диоксида углерода при высокой температуре (850 °С).

Установка представляет собой камеру дожигания, в которой непосредственно идет окисление СО, и несколько камер (башен) теплообмена, заполненных керамическими сотовыми блоками (аккумулятор тепла), работающих в циклическом режиме. Система позволяет снизить используемые площади теплообмена и обеспечить меньший унос тепла с отходящими газами. Процесс РТО может работать в автотермическом режиме (без сжигания топлива) при концентрациях СО выше 7,5 г/нм³ и степенью очистки 94–99%.

Выполненный расчет теплового баланса системы, включающей очистку газов от SO₂ и от СО, показал, что предварительная очистка от SO₂ позволяет обеспечить необходимые условия эксплуатации оборудования и высокие технико-экономические показатели технологии.

Разработанный технологический регламент предусматривает обеспечение содержания в отходящих газах SO₂ – 225 мг/нм³ и СО – 332 мг/нм³. В настоящее время завершается проектирование и ведется подготовка площадки для строительства системы очистки газов.

Очистка сточных вод. Цинковые концентраты и вторичное цинксодержащее сырье содержат не утилизируемые в цинковом производстве примеси, примеси (фтор, хлор, натрий, сульфаты, частично тяжелые металлы), которые сбрасываются в форме растворимых соединений со сточными водами в водные объекты.

Установленные российским законодательством нормативы ПДК вредных веществ в водах объектов рыбохозяйственного назначения значительно жестче нормативов стран ЕС, что требует разработки тех-

нологии, позволяющей осуществить экологически безопасную и экономически эффективную переработку техногенных отходов.

Наиболее перспективный путь уменьшения потребления свежей воды и сокращения стоков – создание оборотных и замкнутых систем водоснабжения, позволяющих частично или полностью исключить образование сточных вод.

Основным технологическим приемом обезвреживания сточных вод цинкового производства, в том числе на ЧЦЗ, является известковый метод нейтрализации – химическое осаждение, предусматривающий повышение pH сточных вод до 9–10. При избытке ионов OH^- ионы тяжелых металлов выпадают в осадок в виде гидроксидов.

Содержание загрязняющих воду примесей в сточных водах ЧЦЗ превышает требование ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения, к которым относится река Миасс. Состав очищенных стоков ЧЦЗ представлен в таблице.

Таблица

Состав очищенных стоков ОАО «ЧЦЗ», ПДК и фоновая концентрация загрязнений в реке Миасс, мг/л

Наименование	Среднее содержание в очищенных стоках ЧЦЗ	ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения, не более	Фоновая концентрация воды р. Миасс
цинк	0,02	0,01	0,038
кадмий	0,002	0,005	0,003
свинец	0,007	0,006	0,0013
мышьяк	0	0,05	0,027
магний	35,54	40	22,8
кальций	73,31	180	44,8
натрий	300	120	32,3
сульфат-ионы	1200	100	67,1
хлорид-ионы	256	300	25,1
pH	7–8	6,5–8,5	7–8

Многолетняя практика ЧЦЗ [2] показала, что известковый метод очистки не позволяет снизить суммарную концентрацию ионов тяжелых металлов в очищенных сточных водах менее десятых долей мг/дм³, вследствие чего требуется их глубокая доочистка до рыбохозяйственных норм. Все легкорастворимые соли (хлориды, фториды, сульфаты) остаются в очищенных сточных водах, что делает практически невозможным повторное использование стоков в технологии предприятия. Удаление легкорастворимых соединений из растворов возможно только методом их упаривания с получением кристаллических осадков.

Выполнены исследования по разработке экологически перспективной и экономически оправданной технологии очистки сточных вод.

Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод приведена на рисунке.

Результаты промышленных испытаний показали, что степень очистки воды от ионов тяжелых металлов выше при использовании известково-содового способа. В отличие от содово-натриевой, в случае известково-содовой очистки получают легкофильтруемые осадки.

Определены оптимальные условия и параметры процесса [3]:

- реагентная обработка: pH = 11,3–11,6; остаточная жесткость <1,0 мг-экв/л; степень осаждения тяжелых металлов 93,0–98,9%;

- ультрафильтрация: трансмембранное давление $0,6 \times 10^5$ Па, коэффициент разделения 85%;

- обратный осмос: степень концентрирования растворимых солей с применением двух ступеней обратного осмоса (по концентрату): ступень 1 и ступень 2–2,27; солесодержание в пермеате – 27,4 мг/дм³.

Получены следующие продукты, отвечающие требованиям технологии цинкового производства и имеющие реализацию: дистиллят с солесодержанием не более 30 мг/л; пермеат обратного осмоса с солесодержанием не более 120 мг/л; шлам реагентной обработки сточных вод (рекомендуемый для утилизации в технологическом процессе производства цинка, учитывая, что фтор в данном продукте входит в состав соединения CaF_2); шлам фторида кальция (рекомендуемый для утилизации в качестве флюса в черной металлургии); товарные соли, соответствующие по химическому составу: Na_2SO_4 – ГОСТ 6318-77, марка А, сорт 2 и NaCl – ТУ 2111-018-05778557-2004, марка Г.

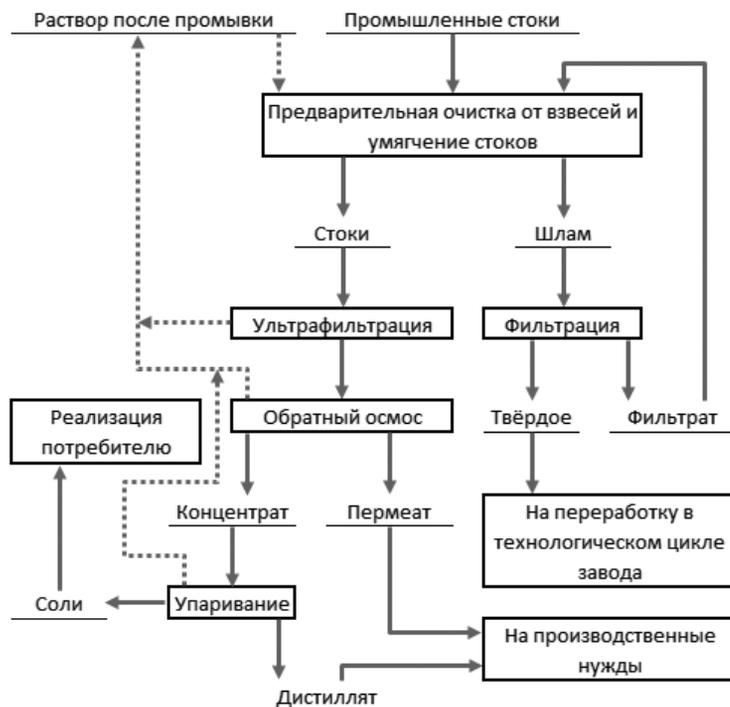


Рис. Технологическая схема очистки стоков

Утилизация твердых отходов и промпродуктов. В ходе технологического процесса переработки сырья в металлургии цинка образуются следующие твердые отходы и промпродукты производства:

- медные кеки и медный клинкер – перерабатываются на медных заводах УГМК;
- свинцовый кек – перерабатывается на свинцовом предприятии УГМК;
- шламы очистки сточных вод и сернокислотного производства.

Пыли электродуговых печей поставляются в виде вторичного цинксодержащего сырья (ВЦС) и перерабатываются вельцеванием [4].

Список литературы

1. Патент № 2175356. Способ утилизации ртутно-селенового шлама / Козлов П. А., Колесников А. В., Гейхман В. В., Казанбаев Л. А.
2. Козлов П. А. Вельц-процесс. М.: Руда и Металлы, 2002. 176 с.
3. Фатхутдинова О. А., Паньшин А. М., Затонский А. В., Козлов П. А. Технология очистки сточных вод с извлечением ценных компонентов и внедрением замкнутой системы водооборота // Цветные металлы. 2015. № 5. С. 65–69.
4. Паньшин А. М., Леонтьев Л. И., Козлов П. А., Дюбанов В. Г., Затонский А. В., Ивакин Д. А. Технология переработки пылей электродуговых печей ОАО «Северсталь» в вельц-комплексе ОАО «ЧЦЗ» // Экология и промышленность России. 2012. № 11.

УДК 628.54:66.081. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.24.84.095

ИННОВАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ЭКОСОРБЦИИ «КВАЛИСОРБ» ДЛЯ ОЧИСТКИ СЛОЖНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

А. Э. Авиллов, В. А. Панфилов

(Богдановичское ОАО «Огнеупоры», г. Богданович, Свердловская область, Россия, info@srb-expert.ru)

Градообразующая компания с полным производственным циклом от добычи сырья до выпуска готовых изделий и материалов – Богдановичское ОАО «Огнеупоры» является одним из самых крупных предприятий по производству огнеупоров в России и входит в тройку крупнейших производителей огнеупорной продукции и термомодифицированных минеральных материалов в странах СНГ. Завод

располагает хорошо оснащенной базой для проведения научно-исследовательских работ, имеет в своем составе аккредитованную испытательную лабораторию, инженерно-технический центр и профильные инженеринговые службы. 80-летний опыт предприятия в области термической модификации широкого спектра минерального сырья, серьезная научная и инженерная база, стремление к устойчивому развитию позволили создать производство инновационных материалов и технологий, объединенных в системы экосорбции «КВАЛИСОРБ».

Основная задача, решенная при создании систем экосорбции «КВАЛИСОРБ» – максимальное упрощение и удешевление процессов очистки сложных промышленных сточных вод с повышением технологической стабильности и эффективности без образования вторичных химических соединений, мутагенов, канцерогенов. При этом продукты очистки должны иметь возможность использования в водооборотном и производственном цикле предприятия (рис. 1).



Рис. 1. Системы экосорбции «КВАЛИСОРБ»

В итоге разработки систем экосорбции «КВАЛИСОРБ» организован серийный выпуск сорбционно-фильтрующих и коагулирующих материалов, а также продуктов и технологий на их основе.

«КВАЛИСОРБ-К»: композитный минеральный материал для удаления из очищаемой воды растворенных ионов металлов и коагуляции взвешенных нерастворимых веществ. Отличается полным отсутствием вторичной эмиссии загрязняющих веществ и побочных продуктов очистки, совмещенной с высокой сорбционной активностью.

«КВАЛИСОРБ-Б»: керамический барьерный сорбционно-фильтрующий материал. За счет тонкопористой разветвленной структуры и особой формы зерен позволяет эффективно осветлять, удалять взвешенные вещества, органику, нефтепродукты (рис. 2).

Фильтрация на загрузке «КВАЛИСОРБ-Б» отличается большой скоростью, увеличенной продолжительностью фильтроцикла, низким удельным расходом воды для промывки загрузки. Использование материала «КВАЛИСОРБ-Б» имеет существенное экономическое преимущество перед аналогами за счет возможности полной многократной регенерации.

«КВАЛИСОРБ АТМ-1»: минеральный сорбент на основе термомодифицированных соединений магния, обладает чрезвычайно высокой сорбционной емкостью (табл.).

Помимо активных сорбционных свойств, имеет способность к катионному магниезамещающему обмену. Свойства и заявленные технические характеристики сорбента проверены и подтверждены различными научно-исследовательскими организациями России и Европы, в том числе НИИВОДГЕО, Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, МГУ им. Ломоносова, МХТУ им. Менделеева, Институтом металлургии УрО РАН. Однозначно определена повышенная активность и значительная сорбционная емкость материала в сравнении с другими сорбентами по нижеследующим загрязняющим элементам: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu, Zn, Cd, Sb, Mn, Ni, Ba, Sr, Pb, Hg, Co, Cr (рис. 3).

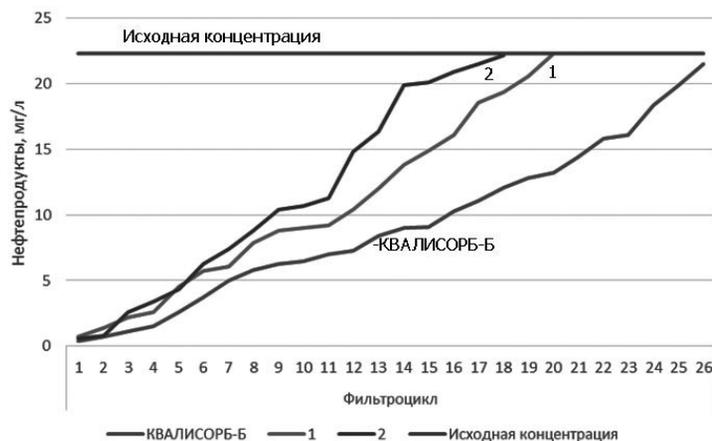


Рис. 2. Сравнительные испытания «КВАЛИСОРБ-Б» по удалению нефтепродуктов в динамическом режиме: 1 – сорбент на основе модифицированной опоки; 2 – кварцевый песок

Таблица

Металл	Емкость, мг на 1 грамм «Квалисорб АТМ-1»
Fe 2+	150
Cu	220
Zn	170
Mn	130
Pb	130
Sb	100
Sr	70
Ni	50
Cr 3+	100
Cr 6+	30
W	40

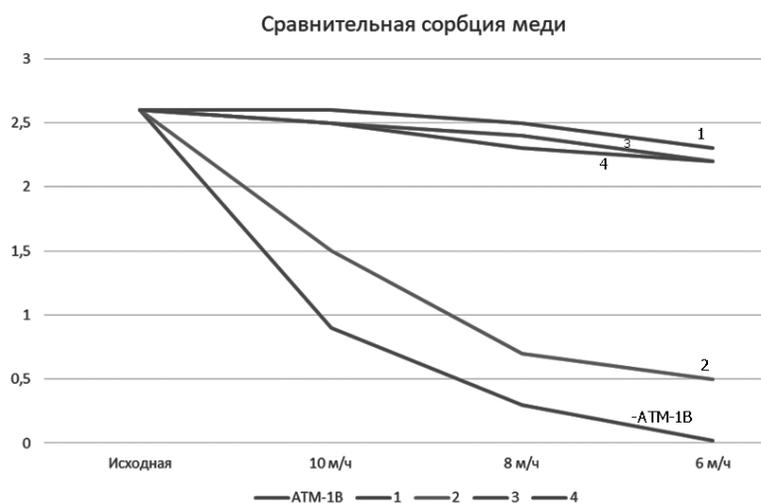


Рис. 3. Сравнительные испытания «КВАЛИСОРБ АТМ-1» по сорбции ионов меди: 1 – сорбенты на основе карбонатных пород; 2 – активированные алюмосиликатные сорбенты; 3 – алюмосиликатные сорбенты с каталитическим покрытием на железо-марганцевых оксидах, 4 – модифицированные сорбенты на основе оксида кремния

На основе минеральных сорбционно-фильтрующих материалов серии «КВАЛИСОРБ» разработаны фильтрующие и сорбционно-фильтрующие керамические фильтр-элементы с высоким коэффициентом фильтрации и возможностью очистки от взвешенных частиц до 5 мкм. Фильтр-элементы «КВАЛИСОРБ» позволяют выстраивать процесс очистки с полным отсутствием технологического стока.

Результаты многочисленных лабораторных и промышленных испытаний, а также реальный опыт эксплуатации систем экосорбции «КВАЛИСОРБ» в составе локальных очистных сооружений предпри-

ятий подтвердили высокую технологическую устойчивость, широкий диапазон очищаемых загрязнений и их концентраций, значительное упрощение и удешевление аппаратного оформления процессов, а также сокращение технологического стока и потребляемых ресурсов, возможность использования в большинстве случаев вместо дорогостоящих и сложных систем обратного осмоса и ионного обмена.

На сегодняшний день исследовательским сектором Богдановичского ОАО «Огнеупоры» проводятся доработка и испытания новых композитных минеральных материалов «КВАЛИСОРБ-N» и «КВАЛИСОРБ-S» для очистки стоков от ионов аммония, нитратов, сульфатов.

УДК 661.865.662.613.11. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.92.69.096

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА МЕТОДОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ПРИМОРСКОГО КРАЯ

Н. П. Шапкин¹, А. В. Таскин², А. Л. Шкуратов¹, И. Г. Хальченко¹

(1 – Институт наукоёмких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия, nрshapkin@gmail.com; 2 – Политехнический институт, Дальневосточный федеральный университет, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, Россия, taskin@yandex.ru)

Редкоземельные и редкие элементы являются незаменимыми материалами для высокотехнологичных отраслей промышленности. Их важное значение для дальнейшего технологического развития обуславливает поиск новых подходов выделения РЗЭ из такого ресурса, как продукты сгорания угля на тепловых станциях. Ранее было показано [1] получение концентратов РЗЭ из золошлаковых отходов ТЭС Кузбасса с помощью метода ионной флотации с использованием анионного ПАВ – натриевой соли лаурилсерной кислоты. В таком случае обогащение по редким и рассеянным элементам происходит почти в 50 раз (табл. 1). Кроме того, разработаны методы извлечения редких и рассеянных элементов с помощью различных комплексных соединений при кислотном разложении золы [2, 3].

В данной работе было проведено исследование по выделению РЗЭ из отвальной золы Приморской ГРЭС. Пробы золы с золоотвала в количестве по 1 кг, очищенные от несгоревшего угля и оксидов железа, смешиваются с концентрированными растворами кальцинированной соды и гидроксида натрия в соотношении 1:2:1 и обрабатываются в автоклаве при давлении 1,24 МПа и температуре 200–220 °С в течение 8 и 12 часов. После автоклавирования получен продукт, который представлял собой вязкую полужидкую фазу. Продукт отстаивали и отделяли твердую фазу от жидкой. Твердую фазу промывали водой до нейтральной реакции. Раствор с промывными водами упаривали и обрабатывали концентрированной соляной кислотой для отделения оксида кремния. Оксид кремния отфильтровывали, сушили. Раствор после отделения SiO₂ содержал незначительное количество индия и галлия и значительное количество алюминия. Твердый осадок (кек) прокачивали, размалывали и обрабатывали смесью концентрированных азотной и соляной кислот в течение нескольких часов.

Автоклавирование золы проводили дважды (опыты 1, 2), масса кека в первом опыте (кек 1) составила 400 г, во втором опыте (кек 2) – 430 г. Содержание основных элементов в кеках 1 и 2 приведено в таблице 2, содержание других элементов в кеках 1 и 2 (г/т) представлено в таблице 3.

Была проведена флотация суспензии (кек 1) в присутствии стеариновой кислоты при соотношении 400 г кека 1 и 40 г стеариновой кислоты, при скорости кавитатора 2000 об/мин. Отбор пены проводили дважды (фракция 11 и фракция 12) до полного прекращения ее образования. Пену высушивали, прокачивали при 300 °С и анализировали методом, аналогичным для анализа исходного кека 1.

Выделенные фракции (11 и 12) после прокачивания были просеяны. Первая фракция 11 имела диаметр частиц от 0,05 до 0,1 мм, вторая фракция 12 имела диаметр частиц от 0,1 до 0,2 мм. Масса первой фракции составила 15 г, второй фракции – 45 г. Фракции были проанализированы на содержание элементов, результаты представлены в таблице 4.

Таблица 1

Данные по концентрированию РЗЭ методом ионной флотации

Элемент	Содержание в исходной золе, г/т	Содержание в концентрате, г/т
Ga	1,0	Сумма РЗЭ 850,0
Y	3,0	
Eu	0,15	
La	4,7	
Pr	1,7	
Sm	1,1	

Таблица 2

Содержание главных элементов в пробах

к-во	эл-т	Содержание, масс. %											
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	ППП
Кек 1		24,26	0,25	7,91	1,57	0,02	0,56	0,84	29,98	0,33	0,07	14,05	19,55
Кек 2		33,86	0,63	20,55	4,84	0,05	1,51	1,99	21,39	0,20	0,15	4,66	9,27

Таблица 3

Содержание элементов в пробах кека 1 и 2 в г/т

Элемент	Кек 1	Кек 2	Элемент	Кек 1	Кек 2	Элемент	Кек 1	Кек 2
Be	1,4	2,1	Ce	37,6	96,4	Mo	3,1	1,0
Sc	6,8	17,9	Pr	3,8	9,7	Sn	1,1	1,5
V	26,9	22,1	Nd	15,7	39,2	Cs	0,5	0,7
Cr	55,5	253,6	Sm	3,7	8,2	Ba	284,6	698,7
Co	5,35	13,6	Eu	0,6	1,3	La	16,9	43,6
Ni	11,7	28,6	Gd	2,7	6,2	Ta	0,3	0,7
Cu	17,8	29,9	Tb	0,5	0,9	W	0,2	0,3
Zn	26,3	26,3	Dy	2,7	6,5	Pb	7,7	16,4
Ga	4,8	7,6	Ho	0,5	1,2	Th	6,6	15,8
Rb	15,4	18,9	Er	1,3	3,4	U	1,7	4,1
Sr	178,6	417,9	Tu	0,2	0,5	Nb	5,9	15,3
Y	14,2	37,9	Yb	1,3	4,2	Hf	2,0	4,7
Zr	94,0	211,6	Lu	0,2	0,5			

Таблица 4

Содержание элементов в исходном твердом остатке (кек 1) и во фракциях 11 и 12 (г/т)

Элемент	Кек 1	Фракция 11	Фракция 12	Элемент	Кек 1	Фракция 11	Фракция 12
Be	1,41	1,62	1,74	Ce	37,65	34,99	51,10
Sc	6,8	9,1	2,9	Pr	3,84	3,97	6,15
V	26,93	25,10	6,35	Nd	15,73	14,84	23,58
Cr	55,53	1540	166,6	Sm	3,74	3,58	5,65
Co	5,35	19,33	16,97	Eu	0,58	0,61	0,85
Ni	11,72	582,83	190,88	Gd	2,73	2,65	3,91
Cu	17,85	44,67	22,17	Tb	0,45	0,45	0,58
Zn	26,3	56,3	50,3	Dy	2,66	3,35	3,66
Ga	4,78	5,22	1,61	Ho	0,45	0,50	0,69
Rb	15,36	4,25	1,15	Er	1,31	1,59	1,96
Sr	178,6	212,3	389,3	Tu	0,25	0,26	0,31
Y	14,20	89,83	49,87	Yb	1,35	1,59	1,99
Zr	93,99	175,9	49,60	Lu	0,22	0,26	0,23
Nb	5,97	13,48	3,92	Hf	2,00	4,52	1,21
Mo	3,12	16,21	1,42	Ta	0,30	0,56	0,22
Sn	1,15	2,06	0,46	W	0,25	7,38	0,38
Cs	0,52	0,06	0,07	Pb	7,68	5,74	7,16
Ba	284,6	324,1	509,2	Th	6,56	8,48	2,08
La	16,89	16,33	26,53	U	1,70	1,96	0,83

Полученные данные показывают, что флотация суспензии кека 1 значительно повышает содержание практически всех элементов. Значительно больше обогащается фракция 11, что, вероятно, связано с размером частиц. Существенно увеличивается концентрация тяжелых металлов, таких как никель (в 49 раз), хром (в 28 раз), молибден (в 5 раз), иттрий (в 6,3 раза), цирконий (в 1,9 раза), ниобий (в 2,1 раза), вольфрам (в 29,5 раза). В то же время содержание редкоземельных элементов растёт незначительно: во второй фракции для La в 1,5 раза, Ce в 1,4 раза, Pr в 1,8 раза, количество остальных элементов увеличилось примерно в 1,2 раза.

После извлечения РЗЭ из осадка массой 140 г синтеза №2 (кек 2) смесью азотной (30%) и соляной (16%) кислот полученный раствор (0,5 л) был подвергнут ионной флотации с помощью додецилсульфата (20 г). Скорость перемешивания ~ 2000 об/мин. Полученную пену высушили, прокалили при 300 °С, масса сухого остатка составила 20 г. Полученный осадок растворили в 20%-ной азотной кислоте (фракция 23) и определили содержание РЗЭ, далее сравнили содержание элементов с их содержанием в исходном растворе (табл. 5). Полученные содержания РЗЭ (табл. 6) были соотнесены с массами кека 2 (140 г) и фракции 23 (остаток 20 г). По итогам эксперимента ионной флотации выделено 74,5% РЗЭ.

Таблица 5

Содержание РЗЭ в исходном твёрдом остатке (кек 2) и в фракции 23

Вещество	Содержание РЗЭ, г/т										
	Ce	Dy	Eu	Gd	La	Nd	Pr	Sc	Y	Yb	Σ m РЗЭ
Кек 2, 140 г	96,4	6,5	1,3	6,2	43,6	39,2	9,7	17,9	37,9	4,2	263
Раствор HNO ₃ , HCl	37,8	10,0	0,57	6,4	15,0	13,6	3,2	6,8	11,8	0,35	105,5
Раствор HNO ₃ , 20г	135,5	13,6	3,0	73,5	62,5	63,0	22,7	30,6	155	13,0	573

Таблица 6

Абсолютное содержание РЗЭ

Раствор	Содержание РЗЭ, мг										
	Ce	Dy	Eu	Gd	La	Nd	Pr	Sc	Y	Yb	Σ m РЗЭ
До флотации	5,3	1,4	0,8	0,9	2,1	1,9	0,45	0,95	1,65	0,05	15,3
После флотации	2,7	0,3	0,06	1,5	1,25	1,26	0,5	0,7	3,1	0,2	11,4

Таким образом, извлечение РЗЭ с помощью смеси кислот из осадков после автоклава сопровождается извлечением практически всех элементов, процент извлечения составляет 36–41% от общей массы элементов. Флотация суспензии осадков после автоклава приводит к увеличению содержания РЗЭ за счет выделения фракции, не содержащей кремния, количество которого в кеках достигает 30%. Ионная флотация с использованием додецилсульфата как флотореагента приводит к увеличению содержания РЗЭ в концентрате до 74,5%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ, № 18-29-24138.

Список литературы

1. Черкасова Е. В., Тихомирова А. В., Бабровникова А. А. и др. // Вестник Кузб. гос. унив. 2016. №6. С. 185–188.
2. Ягодин Г. А. Технология редких металлов в атомной технике. М., 1974. 368 с.
3. Пашков Г. Л., Николаева Р. Б. и др. // Тез. докладов Межд. конф. Красноярск, 1995. С. 104–106.

УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В КОКСОВЫХ ПЕЧАХ. РЕЦИКЛИНГ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. С. Кабак^{1,2}, Е. И. Андрейков^{1,2}, С. А. Косогоров²

(1 – Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, kas@ios.uran.ru;

2 – АО «ВУХИН», г. Екатеринбург, Россия)

Переработка отходов пластиков является проблемой для всех развитых стран. Россия значительно отстает по объему утилизации отходов пластиков. Традиционным и самым распространенным способом утилизации полимерного мусора в нашей стране является его захоронение. Ежегодно в России около 2 млн т полимерных отходов попадает на свалки, при этом доля бытовых отходов составляет 60%. Необходимость переработки полимерных отходов обусловлена как экологическими соображениями, так и экономическими, вторичная переработка способствует сохранению минеральных сырьевых ресурсов [1–2].

В Свердловской области предприятий по переработке пластиковых отходов мало, часть из них специализируется на определенном виде сырья, поэтому некоторые виды пластиков приходится вывозить в другие регионы, что приводит к увеличению транспортных расходов [3].

В качестве основных методов утилизации пластиков развиваются методы пиролиза, термодеструкции в бескислородной атмосфере, которые позволяют получить полезную продукцию, используемую как жидкое топливо или химическое сырье. Однако внедрение этих методов требует больших затрат на сооружение пиролизных установок и решение проблем, связанных с образованием газообразных и твердых продуктов процесса.

На порядок можно уменьшить эти затраты, если использовать для пиролизической переработки пластиков действующие промышленные агрегаты, а именно коксовые батареи для получения металлургического кокса пиролизом угольной шихты. Суть метода заключается в добавлении отходов полимера в угольную шихту в процессе коксования с целью получения металлургического кокса. В промышленном масштабе осуществление этого процесса было начато в Японии в 2000 году и в настоящее время достигло 200 тыс. т отходов в год. Для этой цели используются коксовые печи большинства сталелитейных предприятий Японии. Пластики собираются от бытовых потребителей, агломерируются в частицы размером 20–30 мм и загружаются в коксовые камеры вместе с шихтой в количестве около 1%. Перерабатывают полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид. Продукты пиролиза пластиков по массе: 20% кокс, а также углеводороды (сырой бензол и смола) – 40% и газы – 40%, которые улавливаются и перерабатываются вместе с химическими продуктами коксования. Установлено, что добавка 1–1,5% пластиков в шихту не сказывается отрицательно на качестве кокса [4]. Вопрос переработки отходов пластиков в коксовых печах рассматривался в ряде отечественных работ. В работе [5] подтверждены основные результаты, полученные в Японии, и приведены ссылки на более ранние отечественные работы.

Данный способ может быть использован для переработки разных видов пластиков, снижая требования к их сортировке. Предварительная обработка собранных отходов необходима для придания им размеров и формы, пригодной для загрузки в коксовые камеры. Собранные пластики транспортируются в крупных упаковках, на предприятии после распаковки металлические загрязнения удаляются магнитом, затем материал измельчается, сепарируется, нагревается до 120 °С в агломераторе, уменьшается в объеме и режется на куски 20–30 мм, затем охлаждается воздухом и на конвейере смешивается с углем (рис. 1).

При использовании коксовых батарей Нижнетагильского металлургического комбината реализация предлагаемого метода позволит перерабатывать от 25 000 т пластика ежегодно. Кроме того, при утилизации значительных количеств отходов можно ожидать получение экономического эффекта от увеличения количества сырого бензола и смолы. Преимущества предлагаемого решения заключаются еще в том, что нет необходимости в создании новых площадей для завода по переработке отходов пластика. Такой подход соответствует приоритетным направлениям научно-технологического развития Российской Федерации в части противодействия техногенным и биогенным источникам опасности для общества, экономики и государства, а также в области перехода к передовым цифровым, интеллектуальным и производственным технологиям, позволяющим осуществлять использование вторичного сырья, в частности неорганических отходов I–II классов опасности, для получения товарной продукции.

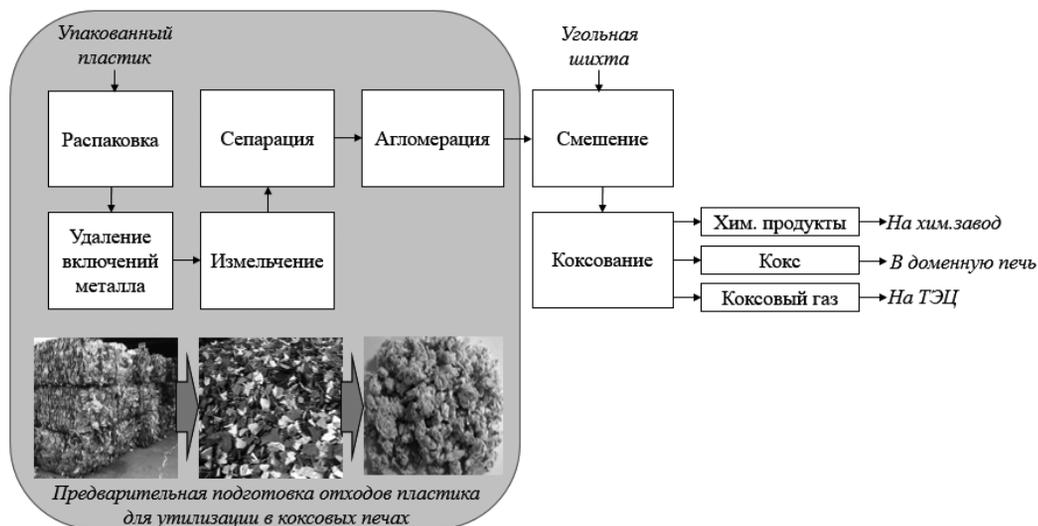


Рис. 1. Технологическая блок-схема утилизации отходов пластиков в коксовых печах

Особое место среди отходов полимерных материалов занимают полимерные композиционные материалы (ПКМ), которые представляют собой полимеры, армированные углеродными, стеклянными, кварцевыми, арамидными и другими волокнами. Утилизация таких полимеров в коксовых печах нерациональна, поскольку приведет к потере ценного наполнителя, особенно если речь идет об углепластиках, в которых доля дорогостоящего углеродного волокна составляет не менее 50%.

В совместных работах АО «ВУХИН» и Института органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук разработаны научные основы метода термического сольволиза отходов ПКМ с использованием в качестве растворителей коксохимических продуктов. В разработанном процессе при температурах до 380 °С и атмосферном давлении происходит полное разрушение термореактивного полимерного связующего ПКМ под действием растворителя. В результате деструкции связующего ПКМ получают исходные органические мономеры и выделяется наполнитель в виде углеродных, стеклянных и кварцевых волокон [6–8]. Снимки выделенных в результате сольволиза ПКМ углеродных волокон представлены на рисунке 2.

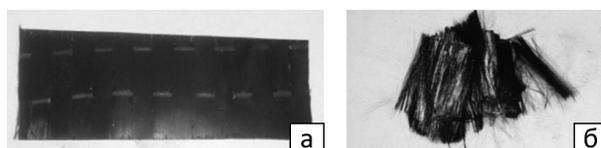


Рис. 2. Исходный образец углепластика (а) и выделенные в результате сольволиза углеродные волокна (б)

Показано, что прочностные свойства углеродных волокон при рециклинге не снижаются, органические продукты процесса могут быть использованы в производстве пластических материалов, растворитель после сольволиза может быть использован в производстве углеродных материалов. Утилизация ПКМ может быть реализована по схеме, приведенной на рисунке 3. Технология отработана и имеет патентную защиту [9–10].

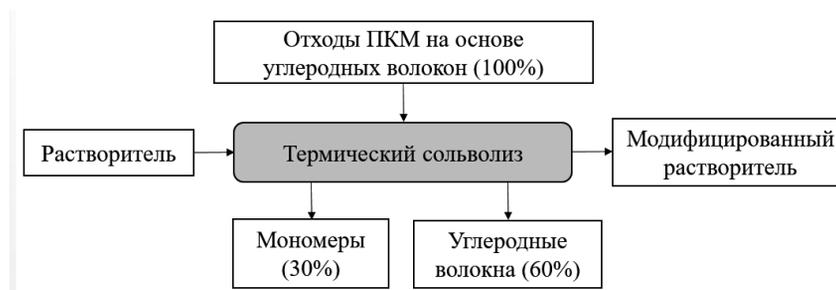


Рис. 3. Схема утилизации отходов ПКМ термическим сольволизом

Утилизация предлагаемым методом позволит не только решить проблемы накопления отходов ПКМ и загрязнения окружающей среды, но и переработать отходы с получением ценных продуктов, пригодных для вторичного использования. Переработка отходов углепластика позволит выделять дешевые углеродные волокна, что может расширить области их использования.

Работа выполнена в рамках темы госзадания № АААА-А19-119012290113-8.

Список литературы

1. Что такое полимерные отходы, их переработка и утилизация. URL: <https://vtorothody.ru/othody/polimerov> (дата обращения: 22.09.2021).
2. В поисках пластика. URL: <https://greenpeace.ru/wp-content/uploads/2020/03/Greenpeace-plastic-pollution-report> (дата обращения: 22.09.2021).
3. Шаповалова Л. Сортировать сложно, возить далеко. Что мешает утилизации пластика на Среднем Урале // Газетное издание «Уральский Рабочий». 15.09.2021. Вып. 35 (29400). С. 6.
4. Nomura S. Use of Waste Plastics in Coke Oven: A Review // J. Sustain. Metall. 2015. V. 1. P. 85–93.
5. Павлович Л. Б. Утилизация полимерных отходов в коксохимическом производстве / Л. Б. Павлович, Н. Ю. Соловьева, Е. Д. Павловская, В. М. Страхов // Кокс и химия. 2016. Вып. 8. С. 13–23.
6. Андрейков Е. И. Использование каменноугольного пека для утилизации отработанной фенольной смолы / Е. И. Андрейков, А. С. Кабак, М. Г. Первова // Кокс и химия. 2016. № 12. С. 22–27.
7. Кабак А. С. Утилизация термореактивных полимеров на основе эпоксидной смолы путем термического сольволиза в среде каменноугольного пека с получением химического сырья / А. С. Кабак, Е. И. Андрейков, М. Г. Первова, С. А. Койтов, А. М. Селезнев // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. № 2. С. 135–140.
8. Андрейков Е. И. Исследование рециклинга углеродных волокон путем термического сольволиза полимерных композиционных материалов с применением каменноугольного пека / Е. И. Андрейков, А. С. Кабак, Н. Ю. Бейлина, С. И. Мишкин // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26, № 26. С. 571–576.
9. Пат. 2600637 РФ, МПК С08J 11/20. Способ переработки отходов, содержащих термореактивные полимеры / В. С. Загайнов, Е. И. Андрейков, А. С. Кабак, И. С. Амосова; заявители и патентообладатели Институт органического синтеза УрО РАН (RU), АО «ВУХИН» (RU). № 2015110013/05; заявл. 20.03.2015; опубл. 10.10.2016.
10. Пат. 2734676 РФ, МПК С08J 11/20. Способ рециклинга наполнителя из отходов полимерных композиционных материалов (ПКМ) / Е. И. Андрейков, А. С. Кабак, Ю. А. Диковинкина; заявители и патентообладатели Институт органического синтеза УрО РАН (RU), АО «ВУХИН» (RU). № 2020107019; заявл. 14.02.2020; опубл. 21.10.2020.

УДК 622.7. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.12.74.098

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ПОДОТВАЛЬНОЙ ВОДЫ

А. Б. Лебедь¹, Р. И. Верходанов¹, З. А. Лебедь¹, В. Н. Новокшианова², М. Н. Морозов³, Е. В. Прокудина³
(1 – НЧОУ ВО «ТУ УГМК», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, a.lebed@tu-ugmk.com;
2 – АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия; 3 – ОАО «Святогор,
г. Красноуральск, Свердловская область, Россия)

Как правило, подотвальные воды образуются в процессе эксплуатации любого горнодобывающего предприятия. Эти воды отличаются большими объемами, высокой минерализацией, повышенным содержанием металлов и низкими значениями рН.

На большинстве горнодобывающих предприятий проблема подотвальных вод решается с применением гидrolитической очистки. В основном сточные воды нейтрализуют известковым молоком, далее отделяют гипсовую твердую часть с низким содержанием цветных металлов, извлечение которых неэффективно.

Целью исследования является разработка технологии для селективного извлечения цветных металлов (меди и цинка) с получением товарных продуктов, пригодных для дальнейшей переработки в металлургическом переделе.

Из-за высокого содержанием меди и цинка подотвальную воду можно рассматривать в качестве сырья для извлечения этих металлов. В таблице 1 представлен химический состав подотвальной воды.

Химический анализ подотвальной воды показал, что более 80% железа находится в двухвалентной форме при этом концентрация трехвалентного железа почти в 3 раза превышает концентрацию меди.

Для извлечения ионов металлов из сточных вод применяют следующие методы: реагентное осаждение, сорбцию, флотацию, экстракцию, электролиз, цементацию, гальванокоагуляцию [1–6].

В связи с высоким содержанием меди, взвешенных веществ и трехвалентного железа для извлечения меди из подотвальной воды наиболее перспективным представляется цементационное осаждение, а для извлечения цинка – реагентное осаждение в виде сульфида цинка.

Применение единого подхода метода сульфидирования к извлечению металлов в отношении меди неэффективно из-за нецелевого расхода сульфидизатора на восстановление Fe (III) по реакции [7–8]:



Предварительная цементация восстанавливает Fe (III) и резко повышает эффективность сульфидирования цветных металлов.

Подотвальную воду из прудка-накопителя с помощью погружного насоса непрерывно подавали в верхнюю часть желоба, расположенного под наклоном 3–5° для слива раствора. В желоб загружали железную стружку на ~2/3 объема. В нижней части желоба был сформирован карман для предотвращения поступления цементата в прудок-накопитель. Рабочая длина желоба составляла 4,5 м, общая длина – 5 м, диаметр желоба – 0,5 м.

Периодически 1 раз в час осуществляли подгрузку железной стружки для восполнения ее затрат, пошедших на цементационное осаждение меди из раствора, а также восстановление железа (III) и нейтрализацию кислоты.

Результаты укрупненных испытаний по цементационному извлечению меди представлены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав подотвальной воды и воды после цементации

Наименование	Содержание, г/дм ³				pH
	Cu	Fe	Fe (III)	Zn	
Подотвальная вода 1	1,53	25,51	4,62	0,73	1,89
Подотвальная вода 1 после цементации	0,38	30,85	1,40	0,72	2,81
Подотвальная вода 2	2,30	42,20	6,73	1,00	2,09
Подотвальная вода 2 после двухстадийной цементации	0,031	62,4	0,14	1,0	3,45

Опытно-промышленные испытания по цементации меди железной стружкой из подотвальных вод показали, что извлечение меди составило более 75,2%, при этом содержание трехвалентного железа может быть снижено почти на 98,0%.

Таблица 2

Осаждение цинка методом сульфидирования

Наименование	Содержание, г/дм ³ (%)			pH
	Cu	Fe	Zn	
Подотвальная вода 2 после осаждения цинка	<0,0008*	59,8	0,2	3,47
Цинксодержащий продукт	(0,85)	(7,26)	(25,0)	–

* – меньше предела обнаружения

Фактические расходы серы для осаждения металлов составили: на 1 г меди 0,86 г серы; на 1 г цинка 1,27 г серы. Повышенный расход можно объяснить соосаждением железа. Фазовый анализ показал, что цинк находится в виде ZnS, также в осадке присутствует значительное количество элементной серы.

С целью получения цинкового концентрата была проведена щелочная отмывка цинкового продукта. Отмывку проводили в растворе гидроксида натрия (марка РД ГОСТ Р 55064-2012) при температуре 90 °С и соотношении Т:Ж – 1:4 в течение 30 минут. В результате концентрация цинка в концентрате достигла 40%. Цинковый осадок после отмывки от серы по содержанию цинка соответствует марке КЦ-5 (ГОСТ Р 54922-2012).

По результатам проведенных исследований на рисунке представлена технологическая схема переработки подотвальной воды.

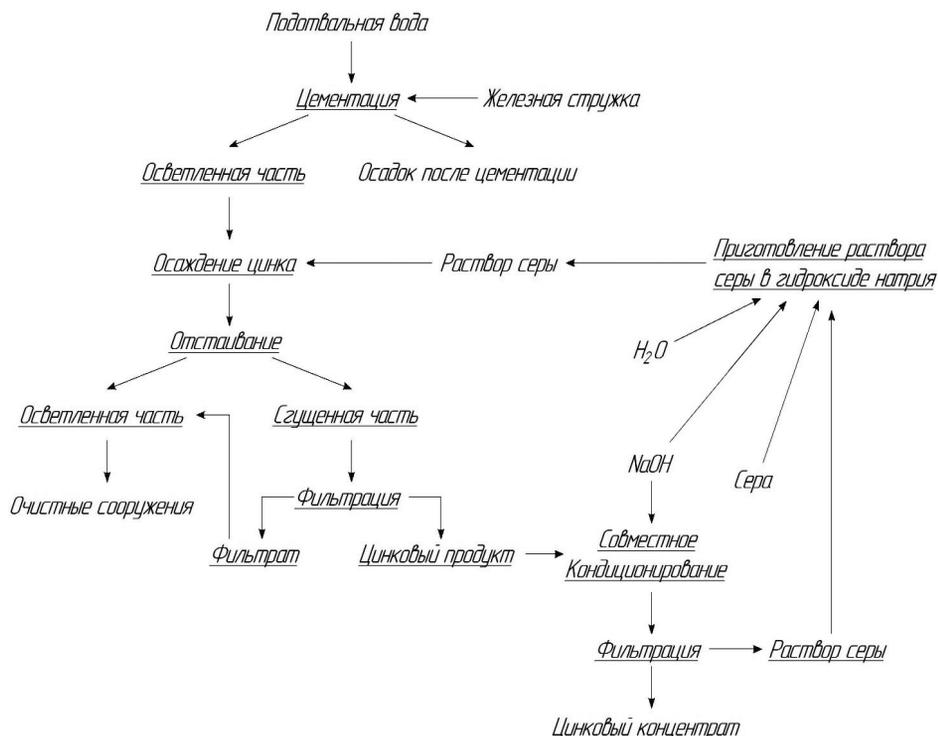


Рис. Технологическая схема переработки подотвальной воды

Подотвальная вода поступает на цементационное извлечение меди, где происходит одновременное восстановление трехвалентного железа, далее в воду дозируют раствор серы в гидроксиде натрия. На стадии отстаивания происходит разделение раствора на осветленную часть, которая направляется на существующие очистные сооружения. При фильтрации сгущенной части получают цинксодержащий осадок и очищенный раствор, который объединяют с осветленной частью. Цинксодержащий продукт направляется на операцию щелочной отмывки от серы. Раствор щелочной отмывки используется для приготовления раствора серы в щелочи. Предложенную технологию можно реализовать между узлами накопления и станцией очистки сточных вод. Внедрение технологии позволит перерабатывать сложную по химическому составу подотвальную воду с получением кондиционных селективных медных и цинковых концентратов, пригодных для металлургической переработки.

Список литературы

1. Современные технологии переработки техногенного сырья / под общ. ред. генерального директора ОАО «Уралмеханобр», к. т. н. К. В. Булатова и д. т. н. Г. И. Газалеевой. Научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых – ОАО «Уралмеханобр», 2019. 200 с.
2. Al-Saydeh S. A. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review / S. A. Al-Saydeh, M. H. El-Naas, S. J. Zaidi // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2017. № 56. P. 35–44. doi:10.1016/j.jiec. 2017.07.026.
3. Fu F. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review / F. Fu, Q. Wang // Journal of Environmental Management. 2011. № 92 (3). P. 407–418. doi:10.1016/j.jenvman. 2010.11.011.
4. Ключников А. М. Исследование процессов концентрирования меди и цинка из подотвальных вод // Металлург. 2019. № 11. С. 8–14.
5. Филатова Е. Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 2. С. 97–109.
6. Халезов Б. Д., Ватолин Н. А., Макурин Ю. Н., Быков Н. А. Извлечение цинка из растворов выщелачивания медно-цинковых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2005. № 3. С. 260–265.
7. Халезов Б. Д., Ватолин Н. А., Овчинникова Л. А., Павличенко Г. А. Исследования извлечения сульфидов меди и цинка из медно-цинковых сернокислых растворов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2005. № 1. С. 261–265.
8. Лебедь А. Б., Верходанов Р. И., Лебедь З. А., Метелёв А. А. Извлечение меди из оборотных вод горно-обогатительных предприятий // Цветные металлы. 2021. № 4. С. 23–27.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОГО МАНГАНИТА ГАДОЛИНИЯ-БАРИЯ

Л. Б. Ведмидь¹, О. М. Федорова¹

(1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, elarisa100@mail.ru)

Россия располагает значительным минерально-сырьевым запасом редкоземельных металлов (РЗМ). Помимо собственных месторождений РЗМ и месторождений других полезных ископаемых, где РЗМ являются попутными компонентами, их потенциальными источниками могут быть техногенные образования. Запасы редкоземельных металлов в последних способны удовлетворить потребности российской промышленности и предложить экспортировать излишки. Эффективное освоение сырьевой базы и переработка редкоземельного сырья предполагает вовлечение их в высокотехнологичные производства. Одними из перспективных представителей таких материалов для применения в промышленности являются сложные оксиды на основе РЗМ. Манганиты со структурой перовскита $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$, где Ln и Me – трехвалентные редкоземельные и двухвалентные щелочноземельные ионы, соответственно, считаются важнейшим классом оксидов переходных металлов. Это связано с возможностью их использования в электронной промышленности. Материалы на основе допированных манганитов редкоземельных металлов применяются в качестве магнитных датчиков, коммутационных устройств, в которых используются такие их фундаментальные свойства, как колоссальное магнитосопротивление, упорядочение заряда, фазовое расслоение [1–2]. Открытие в последнее время магнитокалорического эффекта в этих соединениях позволяет их применять в качестве магнитного хладагента, болометров [3–4]. Допированные манганиты РЗМ также находят применение в качестве катодных материалов для среднетемпературных твердо-оксидных топливных элементов [5]. Эти материалы обладают сложными и значимыми фундаментальными физическими свойствами, возникшими в результате сильной связи и конкуренции между зарядовыми, спиновыми, орбитальными и решеточными степенями свободы. Прикладной интерес к перовскитам, легированным барием, обусловлен достаточно высокой температурой Кюри (T_c) этих соединений – близкой к комнатной температуре. Но катионы бария имеют ограниченную растворимость в структуре перовскита, это приводит к трудностям получения высококачественной перовскитной фазы [6]. Фундаментальным аспектом интереса к оксиду $\text{Gd}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{MnO}_3$ является отсутствие информации о параметрах его кристаллической структуры в базе данных ICDD-PDF4 [7], где имеются данные для наиболее близкого по составу соединения $\text{Gd}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ [8]. Для практического использования этих соединений необходимы сведения об условиях их получения, кристаллической структуре и температурной стабильности.

Установление закономерностей фазообразования при получении сложного оксида гадолиния-бария $\text{Gd}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{MnO}_3$ проведено путем комплексного исследования смеси исходных реагентов при нагреве. Исследование включало термогравиметрический анализ с использованием прибора STA 449F3 (NETZSCH) и высокотемпературный рентгенофазовый анализ (in situ), проведенный с помощью приставки HA-1001 к дифрактометру XRD-7000. Для обоих методов в ходе эксперимента соблюдали идентичность условий: скорость нагрева и используемый температурный интервал. В качестве исходных реагентов взяли оксид гадолиния Gd_2O_3 (чистотой 99,9%), BaCO_3 (квалиф. «хч»), Mn_2O_3 (фирмы Sigma-Aldrich). Одним из исходных реагентов при синтезе $\text{Gd}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{MnO}_3$ является карбонат бария (BaCO_3), который достаточно широко применяют в керамическом способе получения барийсодержащих фаз. Известны 4 его модификации: α – орторомбическая (пр. гр. Pmcn), β – ромбоэдрическая (R3m), γ – кубическая (Fm3m) и δ – моноклинная ($P2_1/m$), имеющие характерные температуры полиморфных превращений, критические для процесса получения барийсодержащих продуктов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выявлены фазовые переходы $\alpha \rightarrow \beta$ - BaCO_3 при 810 °С и $\beta \rightarrow \gamma$ - BaCO_3 при 957 °С при нагреве смеси исходных реагентов. Установлено, что эндотермические пики на кривой ДСК (рис. 1) свидетельствуют о полиморфном превращении $\alpha \rightarrow \beta$ - BaCO_3 при $T = 810$ °С и при $\beta \rightarrow \gamma$ - BaCO_3 при $T = 957$ °С. Данные ДСК подтверждаются методом in situ (рис. 2). Превращение $\beta \rightarrow \gamma$ - BaCO_3 является триггером для образования $\text{Gd}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{MnO}_3$, на этом этапе начинает образовываться целевая фаза. Процесс сопровождается потерей массы 1,95% (рис. 1, линия ТГ (термогравиметрия)), что свидетельствует о выделении CO_2 . В основе отмеченных кинетических особенностей процесса синтеза $\text{Gd}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{MnO}_3$ заложен эффект Хедвалла – повышение реакционной способности при перео-

риентации кристаллитов в процессе фазового превращения одного из реагентов твердофазной химической реакции, в нашем случае – карбоната бария.

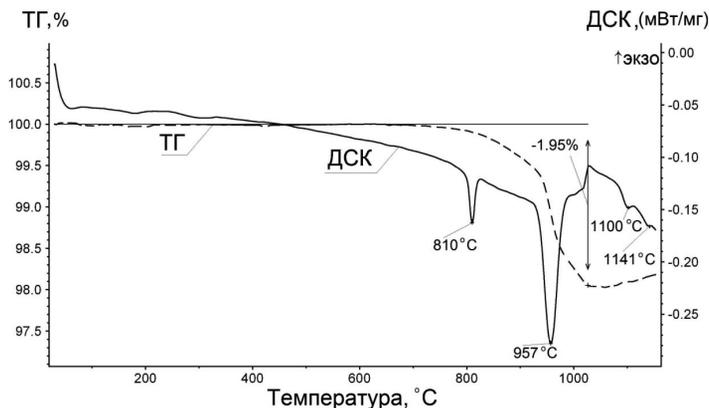


Рис. 1. Термограмма смеси исходных реагентов, используемых для получения $Gd_{0.9}Ba_{0.1}MnO_3$

На рисунке 2 представлены дифрактограммы смеси исходных реагентов, используемых для получения $Gd_{0.9}Ba_{0.1}MnO_3$, при характеристических температурах 30, 960, 1100, 1150 °С. При комнатной температуре $T = 30$ °С фиксируются рефлексы исходных реагентов α - $BaCO_3$, Gd_2O_3 , Mn_2O_3 . При дальнейшем нагреве последовательно происходят полиморфные превращения $\alpha \rightarrow \beta$ - $BaCO_3$ при температуре $T = 810$ °С и при температуре $T = 960$ °С фиксируется $\beta \rightarrow \gamma$ - $BaCO_3$, последнее из которых провоцирует зарождение центров целевого продукта.

При 1100 °С оксид марганца Mn_2O_3 переходит в Mn_3O_4 . При 1150 °С на дифрактограммах видны пики исходного оксида гадолиния и твердого раствора $Gd_xBa_{0.1}MnO_3$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 5.3049(3)$; $b = 5.8145(4)$; $c = 7.4472(4)$ Å и объемом $229.7(4)$ Å³. При дальнейшем нагреве до температуры $T = 1250$ °С и выдержке при этой температуре в течение 48 ч оставшийся оксид гадолиния внедряется в кристаллическую решетку твердого раствора $Gd_xBa_{0.1}MnO_3$, с образованием и стабилизацией конечного продукта $Gd_{0.9}Ba_{0.1}MnO_3$.

Полученный в результате синтеза гомогенный оксид $Gd_{0.9}Ba_{0.1}MnO_3$ (рис. 3) при комнатной температуре имеет орторомбическую кристаллическую решетку, описываемую пространственной группой $Rnma$. Параметры его кристаллической ячейки составляют: $a = 5.3154(2)$; $b = 5.8136(3)$; $c = 7.4549(3)$ Å, объем $230.4(4)$ Å³. Его кристаллическая структура характеризуется орбитальным упорядочением, с соотношением параметров решетки: $c/\sqrt{2} < a < b$ (так называемая O'фаза).

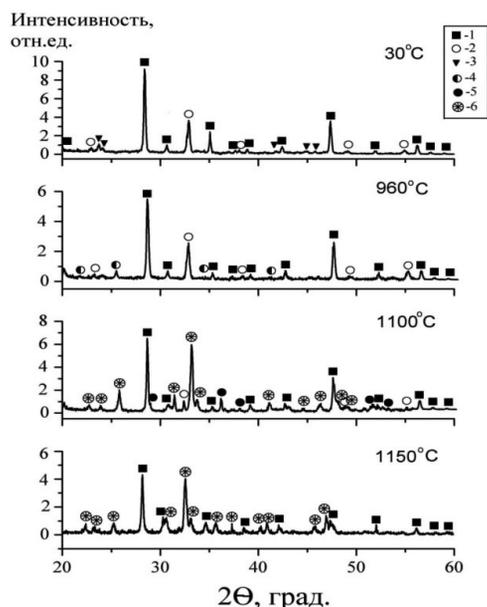


Рис. 2. Дифрактограммы смеси исходных реагентов, используемых для получения $Gd_{0.9}Ba_{0.1}MnO_3$. Обозначения фаз: 1 – Gd_2O_3 ; 2 – Mn_2O_3 ; 3 – α - $BaCO_3$; 4 – β - $BaCO_3$; 5 – Mn_3O_4 ; 6 – $Gd_xBa_{0.1}MnO_3$

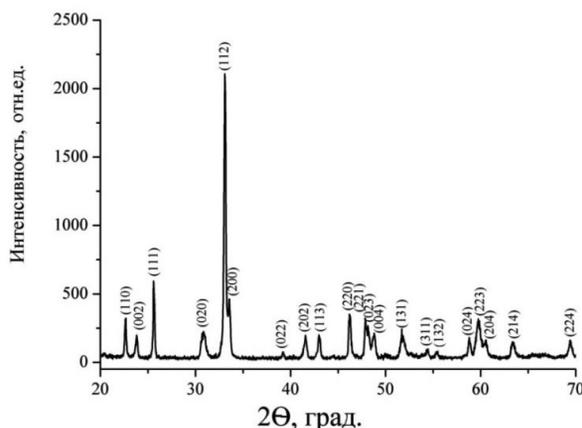


Рис. 3. Дифрактограмма однофазного оксида манганита гадолиния-бария $Gd_{0.9}Ba_{0.1}MnO_3$

Таким образом, установлено, что особенностью получения барийсодержащих материалов является повышение реакционной способности при переориентации кристаллитов в процессе фазового превращения в исходном реагенте карбонате бария.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН на оборудовании ЦКП «Урал-М».

Список литературы

1. Barnabe A., Millange F., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., van Tendeloo G., Laffez P. Barium-Based Manganites $Ln_{1-x}Ba_xMnO_3$ with $Ln = Pr, La$: Phase Transitions and Magnetoresistance Properties // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 252–259.
2. Liu Yu-Kuai, Yin Yue-Wei and Li Xiao-Guang. Colossal magnetoresistance in manganites and related prototype devices // *Chin. Phys. B.* 2013. Vol. 22. №. 8. P. 087502.
3. Zeeshan Ur Rehman, Anwar M. S., Bon Heun Koo. Influence of Barium Doping on the Magnetic and Magnetocaloric Properties of $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ // *J. Supercond Nov. Magn.* 2015. Vol. 28. P. 1629–1634.
4. Phan M.-H., Yu S.-C. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials // *J. Magn. and Magnetic Materials.* 2007. Vol. 308. P. 325–340.
5. Истомин С. Я., Антипов Е. В. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов // *Успехи химии.* 2013. Т. 87, №7. С. 686–700.
6. Trukhanov S. V., Troyanchuk L. O., Pushkarev N. V., Szymczak H. Magnetic properties of anion-deficient $La_{1-x}Ba_xMnO_{3-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) manganites // *J. Exp. Tech. Phys.* 2003. Vol. 96. P. 110–117.
7. *Gates-Rector S.; Blanton T.* The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database // *Powder Diffr.* 2019. Vol. 34, №4. P. 352–360.
8. Kundu A. K., Seikh Md. M., Ramesha K., Rao C. N. R. Novel effects of size disorder on the electronic and magnetic properties of rare earth manganates of the type $La_{0.7-x}Ln_xBa_{0.3}MnO_3$ ($Ln=Pr, Nd, Gd$ or Dy) with large average radius of the A-site cations // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2005. Vol. 17. P. 4171–4180.

УДК 504.062.4. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.78.23.100

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ГРУНТОВ ПРИ РАЗЛИЧНОМ РЕЛЬЕФЕ МЕСТНОСТИ

*Н. С. Шулаев, В. В. Пряничникова, Р. Р. Кадыров, Н. А. Быковский, И. В. Овсянникова
(ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Стерлитамак,
Республика Башкортостан, Россия, nshulayev@rambler.ru)*

Электрохимическая очистка грунта сопровождается физическими, химическими и биологическими процессами, в частности электрокинетическим перемещением и электроразогревом. Также в грунте происходят окислительно-восстановительные реакции, например, прямое анодное окисление и косвен-

ное окисление с участием пероксида водорода. Этому способствуют солевые растворы, содержащиеся в нефтезагрязненном грунте.

Из-за сложности электрохимических процессов необходимо учитывать условия и параметры среды, конструкцию и расположение электродов, а также рельеф местности [1].

В статье представлены установленные в ходе экспериментальных исследований закономерности протекания электрохимической обработки нефтезагрязненных грунтов в зависимости от предложенной схемы размещения и конструкции электродов для различных рельефов местности [2–4].

При равномерном загрязнении на плоской местности в грунт погружаются цилиндрические аноды и катоды, соединенные шинами. Они располагаются в шахматном порядке для создания более однородного электрического поля и повышения проводимости (рис. 1) [2, 3].

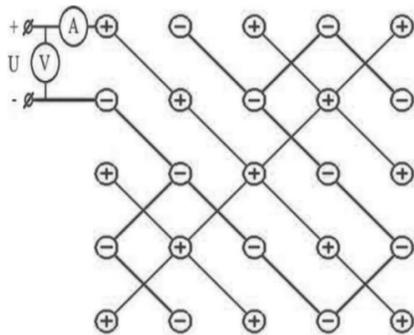


Рис. 1. Схема расположения электродов при равномерном загрязнении грунта на плоской местности

Суммарный ток между электродами можно рассчитать по выражению

$$I_s = \frac{\pi SH}{L^2 \rho \ln \frac{L}{R}} U, \quad (1)$$

где H – глубина погружения электродов; U – напряжение между электродами; ρ – удельное сопротивление; R – радиус электрода; L – расстояние между катодом и анодом; S – площадь загрязненного участка.

Величина энергопотребления составит

$$W_s = I_s U t. \quad (2)$$

Количество элементарных ячеек $k = S/4L^2$. Количество анодов $Z_A = 2k = S/2L^2$.

Время проведения электрообработки можно определить по формуле

$$t = \frac{1}{\alpha l} \ln \left[\frac{C(t)}{C_{max} - b} \right], \quad (3)$$

где $C(t)$ – концентрация нефтепродуктов в момент времени t ; C_{max} – начальная концентрация нефтепродуктов; α , b – коэффициенты, зависящие от типа почвы.

При неравномерном загрязнении грунта на местности с плоским рельефом для снижения энергозатрат и эффективной очистки грунта можно применять установки с электродами разного радиуса, что было установлено в ходе исследований (рис. 2) [3, 4].

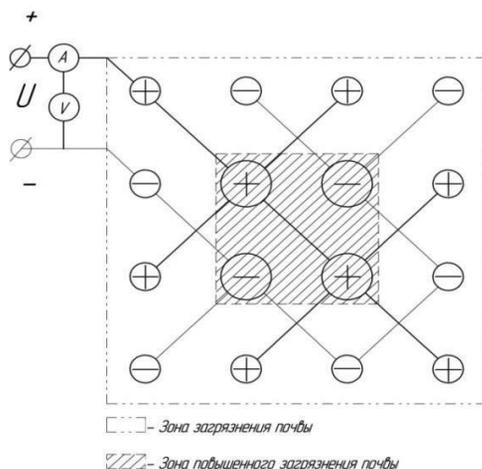


Рис. 2. Установка электрохимической очистки с разным радиусом электродов

Для этого в области с более высокой концентрацией загрязнения следует применять электроды с большим радиусом, чем в других областях, и соблюдать условие

$$\frac{R_n}{R_o} \sim \frac{C_n}{C_o} \quad (4)$$

где R_n – радиус электродов в области с повышенным загрязнением; R_o – радиус электродов в менее загрязненных областях; C_n – концентрация нефти и/или нефтепродуктов в области с повышенным загрязнением; C_o – концентрация нефти и/или нефтепродуктов в менее загрязненных областях.

Ток между электродами цилиндрической формы с радиусом R , размещенными на расстоянии l между собой, можно определить по формуле

$$I_1 = \frac{2\pi HU}{\rho \ln \frac{l}{R}} \quad (5)$$

где ρ – удельное сопротивление грунта; H – глубина погружения электродов.

Суммарный ток между электродами на участке площадью S составит

$$I = 2 \frac{S}{l^2} I_1. \quad (6)$$

Время обработки загрязненного участка зависит от начальной концентрации C нефтепродуктов и объема очищаемого грунта V

$$t = \frac{Cq_{уд} l^2 V}{4\pi SHU} \rho \ln \frac{l}{R}. \quad (7)$$

Радиус электродов на участках с повышенной концентрацией загрязнителя определяется по формуле

$$R_n = l \left(\frac{R_o}{l} \right)^{C_o/C_n}. \quad (8)$$

Полученные формулы показывают, что увеличение радиуса электродов на участках с повышенной концентрацией позволит при заданном напряжении уменьшить время обработки, способствуя снижению энергозатрат на электрохимическую очистку грунта.

Очистку нефтезагрязненного грунта с углублением можно осуществлять установкой в центре загрязненного участка отрицательного электрода-катода в виде полый перфорированной металлической трубы с установленной во внутренней области водоотводной арматурой, через которую в емкость для сбора откачивается загрязненная жидкость. По периферии участка устанавливаются аноды (рис. 3).

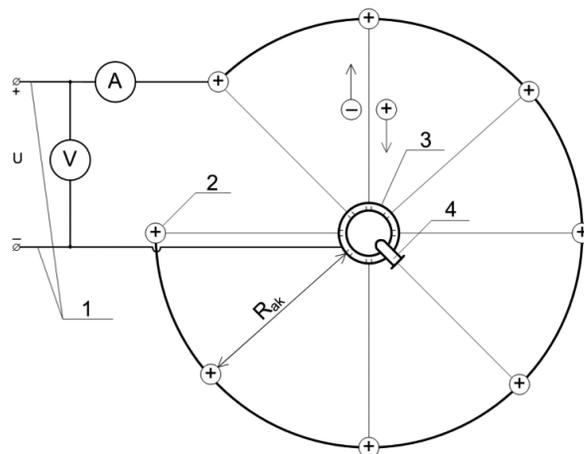


Рис. 3. Схема размещения электродов:

1 – источник электрического тока, подключаемый к выводам; **2** – цилиндрические аноды; **3** – катод; **4** – арматура для удаления загрязненной жидкости

Электрический ток между анодами и катодом при указанном размещении электродов можно выразить по формуле

$$I = \frac{USN}{\rho l}, \quad (9)$$

где ρ – удельное сопротивление грунта; N – число анодов; S – эффективная площадь канала электрического тока между анодом и катодом; l – межэлектродное расстояние.

Время обработки в зависимости от объема загрязненного грунта определяется по формуле

$$t = \frac{q_{уд} C_{\pi} R_{ак}^2 H \rho l}{USN}, \quad (10)$$

где $R_{ак}$ – расстояние между центрами анодов и катода.

Из формулы (10) следует, что конструктивные параметры электродов и глубина загрязнения существенно влияют на время обработки.

Величину тока I и напряжения U при заданных размерах катода и анодов устанавливают, исходя из требуемой степени очистки и времени обработки грунта.

Установленные закономерности для представленных схем и конструкций установок электрохимической очистки грунтов могут помочь в определении параметров оборудования и поиске наиболее рационального режима его работы, что позволит достичь равномерной степени очистки территорий с различной концентрацией загрязнения и повысить энергоэффективность.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24041.

Список литературы

1. Ferrarese E., Andreottola G. Application Of Electrochemical Techniques For The Remediation Of Soils Contaminated With Organic Pollutants // Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy. 2010. Vol. 13. P. 343–372.
2. Пряничникова В. В., Шулаев Н. С., Быковский Н. А., Кадыров Р. Р. Особенности электрохимической очистки различных типов почв от нефтепродуктов // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 53, № 3. С. 124–129.
3. Pryanichnikova V. V., Shulaev N. S., Bykovsky N. A., Kadyrov R. R. The Electrochemical Method of Oil-Contaminated Soil Remediation // Key Engineering Materials. 2017. Vol. 743. P. 314–318.
4. Пряничникова В. В., Шулаев Н. С., Быковский Н. А., Кадыров Р. Р. Расчет электрических параметров при электрохимической очистке нефтезагрязненных грунтов // Фундаментальные исследования. 2018. № 12. С. 208–212.

УДК 66.087.7:546.657. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.72.91.101

РЕЦИКЛИНГ СПЛАВА Nd-Fe-V И СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА С НЕОДИМОМ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

С. И. Маркович, В. В. Семушин, А. В. Попова, С. А. Кузнецов

*(Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. Тананаева
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия, s.markovich@ksc.ru)*

Редкоземельные элементы (РЗМ) являются очень важными для производства текущих и будущих промышленных изделий, таких как компьютеры, ЖК-экраны и лазеры, а также для получения материалов для так называемых «зеленых технологий», таких как ветряные турбины, электромобили. Из-за крайне нестабильных рынков, высокого воздействия на окружающую среду и геополитических проблем, связанных с поставками и производством сырья, во всем мире предпринимаются многочисленные усилия для разработки новых процессов переработки отходов редкоземельных металлов. Несмотря на широкую исследовательскую деятельность в этой области, только около 1% элементов РЗМ в настоящее время перерабатывается, затрагивая в основном отходы производства магнитных материалов. В настоящее время при производстве 600 млн жестких дисков памяти используется до 12000 т сплава NdFeV, который является вторичным источником неодима. Основные подходы к технологии рециклинга редкоземельных отходов известны. В зависимости от типа перерабатываемых отходов применение могут найти как гидрометаллургические, так и пирометаллургические методы. Наиболее известными методами являются: переплав с последующим спиннингованием, экстракция жидким магнием, электрошлаковый переплав, хлорирование или фторирование, электрохимическая экстракция с помощью солевых расплавов.

Целью настоящей работы было использование электрохимического метода для переработки сплава NdFeB. Этот метод позволяет получать на катоде неодим высокой чистоты, поскольку в процессе переработки сплава наблюдается электрорафинирование от примесей. В случае использования реактивного материала катода можно прецизионно контролировать состав образующихся интерметаллических соединений. В данном исследовании планируется использование подложки из кобальта для получения интерметаллических соединений Co-Nd, являющихся катализаторами для синтеза метанола. Причем неодим будет поступать в солевой расплав за счет селективного растворения сплава NdFeB. Таким образом, рециклинг сплава NdFeB будет совмещен с процессом получения нового функционального материала.

Материал и методика исследований. Для электроосаждения неодима можно использовать хлоридный расплав NaCl-KCl-NdCl₃. Однако в хлоридном расплаве электровосстановление неодима происходит в две стадии [1]:



Кроме того, стадия перезарядки (1) осложняется реакцией диспропорционирования (ДПП) [1]:



Наличие процесса перезаряда и реакции ДПП значительно усложняет процесс электроосаждения неодима. В то же время в хлоридно-фторидном расплаве разряд неодима до металла является одностадийным [2, 3]:



поэтому предпочтительно использование хлоридно-фторидного расплава. В качестве электролита использовали расплав (NaCl-KCl) – 10% масс. NaF – 5% масс. NdF₃, который был помещен в никелевый стакан. На дно никелевого стакана заранее помещали неодим. (На первом этапе исследования для устранения влияния Fe и В использовали неодим, а не сплав NdFeB). Ячейку закрывали крышкой из нержавеющей стали. В работе в качестве катода использовали кобальт марки K0, который полировали до блеска и подвергали травлению в HNO₃ (33%) в течение нескольких секунд. Затем промывали дистиллированной водой. Далее образец прикрепляли к молибденовому токоподводу с помощью проволоки из вольфрама, промывали спиртом, просушивали и опускали в электрохимическую ячейку, где проводили операции вакуумирования и плавление электролита. Катодом служила пластина кобальта, а анодом неодим. Процесс электроосаждения Nd проводили при температуре 1023 К. Время эксперимента составляло 8 часов, катодная плотность тока 5 мА см⁻². По окончании опыта образец приподнимали над расплавом. После остывания ячейки образец доставали, промывали дистиллированной водой от остатков электролита и проводили рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD-6000, Япония) и микроанализ.

Результаты и обсуждение. Изучение морфологии поверхности проводилось после предварительного напыления золотом на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO 420 (CARL ZEISS, Германия). Качественный и количественный состав локальных участков образцов получен рентгеноспектральным микрозондовым анализом (РМА) при помощи энергодисперсионной микрозондовой приставки INCA Energy 400 (OXFORD Instruments, Великобритания). Результаты РМА образцов далее по тексту приводятся в массовых процентах. Рентгенограмма кобальта до эксперимента показана на рисунке 1.

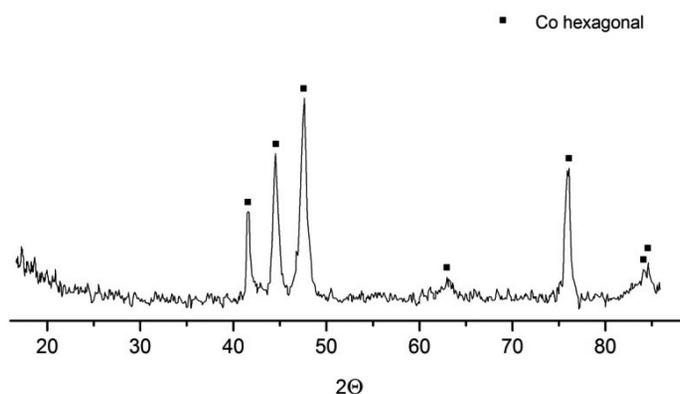


Рис. 1. Рентгенограмма образца Co до эксперимента

Микроизображение покрытия на подложке из кобальта представлено на рисунке 2, а. Как видно из рисунка 2, а, покрытие по площади образца в основном имеет темный цвет, а отдельные участки покрытия имеют светлый цвет и характеризуются металлическим блеском. Микроанализ показал, что темная часть покрытия представляет собой в основном углерод. Это подтверждается не только результатами микроанализа, но и данными рентгенофазового анализа. Источником углерода является незначительное содержание карбонат-ионов в NdF_3 , о чем свидетельствует полоса невысокой интенсивности на ИК-спектре в области 1400 см^{-1} . Микроанализ светлых участков покрытия показал наличие интерметаллического соединения с содержанием неодима 22–24 масс. %, что позволяет предположить образование интерметаллида состава $\text{Co}_{17}\text{Nd}_2$. Вероятно, наличие углерода на подложке препятствует образованию сплошного слоя интерметаллидов Nd-Co , и интерметаллиды формируются лишь на отдельных островках подложки, незанятых углеродом. Таким образом, для получения сплошных осадков неодима с кобальтом необходимо использование очистного электролиза.

Действительно, после проведения второго электролиза из того же электролита на подложке не наблюдается образование пленки углерода, а формируются кристаллы с размером 2–5 мкм. Морфология полученного покрытия представлена на рисунке 2.

Микроанализ отдельных кристаллов на поверхности подложки кобальта указывает на формирование интерметаллических соединений $\text{Co}_{17}\text{Nd}_2$ и Co_5Nd . Так, например, на участке 8 найдено образование соединения $\text{Co}_{17}\text{Nd}_2$ (содержание неодима 21,38 масс. %), а на участке 9 формируется интерметаллид состава Co_5Nd (содержание неодима 32,65 масс. %). Такие же результаты были получены после проведения третьего электролиза в том же электролите.

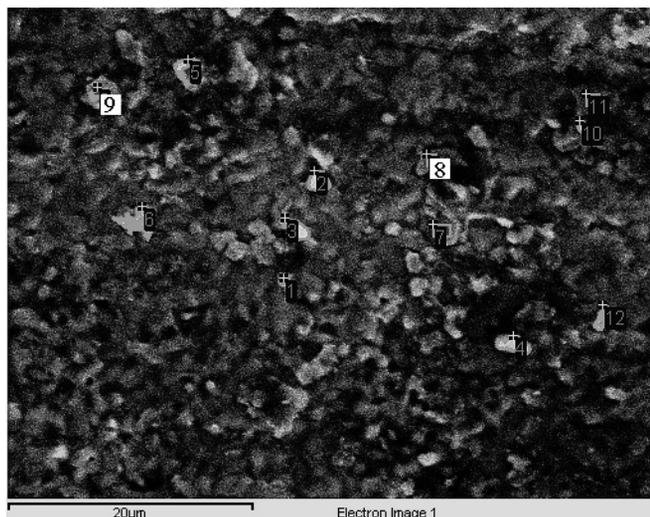


Рис. 2. Микроизображения покрытий на подложке из кобальта после проведения второго электролиза. Расплав NaCl-KCl – 10 масс. % NaF – 5 масс. % NdF_3 . Температура 1023 К. Время электроосаждения 8 часов. Катодная плотность тока 5 mA cm^{-2}

Выводы. Проведено электроосаждение Nd на Co подложку в расплаве $\text{NaCl-KCl} + 10\%$ масс. $\text{NaF} + 5\%$ масс. NdF_3 при катодной плотности тока 5 mA cm^{-2} и времени электролиза 8 часов. Микроанализ показал формирование пленки углерода на подложке и наличие интерметаллидов Nd-Co лишь на ее отдельных участках. Установлено, что углерод образуется за счет разряда карбонат-ионов, содержащихся в NdF_3 . Сделан вывод о необходимости проведения очистного электролиза для удаления карбонат-ионов. При электроосаждении неодима из солевого расплава $\text{NaCl-KCl} + 10\%$ масс. $\text{NaF} + 5\%$ масс. NdF_3 , не содержащего карбонат-ионы, на подложке из кобальта установлено формирование интерметаллических соединений $\text{Co}_{17}\text{Nd}_2$ и Co_5Nd .

Список литературы

1. Кузнецов С. А., Калинин В. Т. Металлизация стеклокерамических оболочек и оксидных материалов в солевых расплавах // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34, № 5. С. 748–758.
2. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Electrochemical transient techniques for study of the electrochemistry and thermodynamics of nuclear materials in molten salts // Journal of Nuclear Materials. 2009. Vol. 389. № 1. P. 108–114.
3. Bukatova G. A., Kuznetsov S. A. Electrochemical Synthesis of Neodymium Borides in Molten Salts // Electrochemistry (J. of Electrochem. Soc. Japan). 2005. Vol. 73. № 8. P. 627–629.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МАГНИТНО-ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ АКТИВАТОРОВ СЖИГАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

В. В. Челноков¹, А. В. Матасов¹, И. М. Раткин¹, Д. А. Макаренко², А. Н. Глушко²

(1 – Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, iya.ratkin@yandex.ru; 2 – НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, г. Москва, Россия)

В области природосберегающих и ресурсоэффективных технологий важную роль играет разработка научно обоснованных способов и приемов энергоресурсосбережения в химическом комплексе [1].

На практике любое горение является неполным. Для повышения эффективности теплоэнергетических установок в последнее время предложены магнитно-электрические активаторы. Существующие модели и экспериментальные данные [2–4] свидетельствуют об экономической эффективности применения активаторов.

В докладе рассмотрены физико-химические процессы горения активированных компонент в соответствии с экспериментальными данными [5–7], которые выявили эффективность активации топливо-воздушной смеси. Способ активации может применяться при очистке и дожиге технологических газов.

Теоретический анализ эффекта активации. Энергетически активация представляет собой возбуждение молекул, нарушающее равновесное термодинамическое распределение. Для оценки зависимости скорости w простой химической реакции от температуры и энергии активации используется уравнение Аррениуса:

$$w = w_k * e^{-E/RT}, \quad (1)$$

где предэкспоненциальный множитель w_k зависит от концентрации веществ, R – газовая постоянная (1,986 кал/моль*град), E – энергия активации, T – температура реагентов. Изменение энергии активации приводит к резкому изменению скорости реакции.

Окисление углеводов представляет собой цепную реакцию с вырожденным разветвлением [8]. Скорость развития разветвленной цепной реакции во времени определяется скоростью изменения концентрации активных центров:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + \varphi * n, \quad (2)$$

где n – концентрация активных центров; W_0 – скорость зарождения активных центров; φ – фактор разветвления цепи. Число инициированных реакций на этапе цепного процесса может достигать 10^5 от одного активного центра.

Два рассмотренных фактора – снижение времени реакции до практически мгновенной реакции и лавинообразное увеличение числа активных центров – приводят к существенному изменению показателей горения при введении даже небольшого количества активированных частиц.

Экспериментальные данные. В ходе проведения экспериментов на исследовательском стенде выявлено влияние работы активаторов на температуру и ионизацию факела горелочного устройства.

Испытания проводились с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА по методике получения отклика измеряемых выходных параметров факела на периодическое включение/выключение активаторов исходных компонентов топлива / воздух. При визуальном контроле открытого факела сгорания на выходе горелочного устройства после включения активаторов наблюдалось уменьшение геометрической длины факела на 10–12%, что косвенно указывает на повышение скорости сгорания топлива и рост температуры факела.

Измерялась электропроводимость газовых потоков компонентов в одинаковых ($P/V/T$) условиях установки датчиков «до/после» реакторов активации, а для факела на выходе горелочного устройства и в «глухой зоне» выходом из камеры сгорания.

Выявлено влияние активатора топлива на процесс сгорания с увеличением скорости реакции горения. Пролонгация влияния на время после отключения активатора обусловлена объемом камеры реактора активации и давлением, т. е. запасом активированного дутьевого воздуха.

На рисунке 1 приведены зависимости влияния включения/выключения активатора потока дутьевого воздуха и активатора топлива на процесс сгорания.

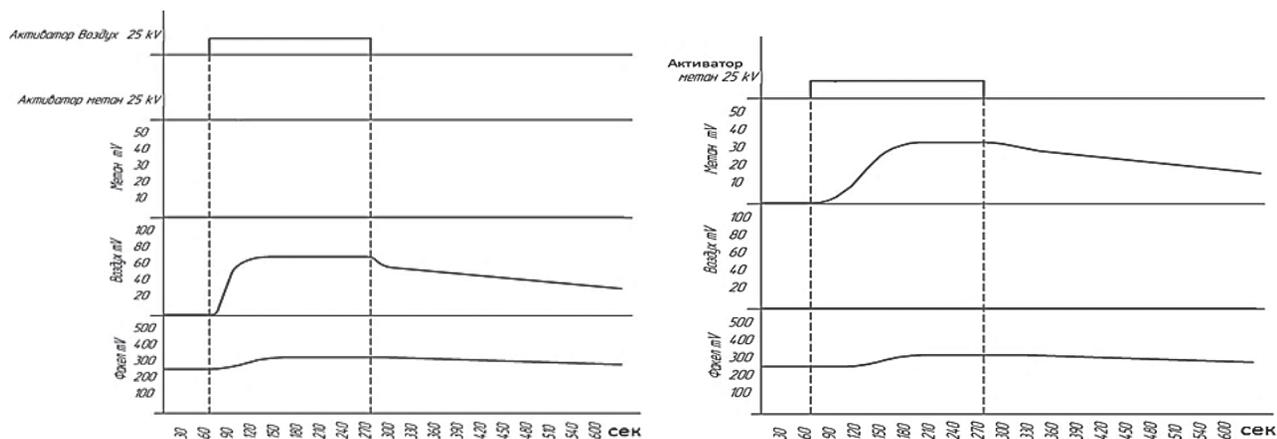


Рис. 1. Влияние включения/выключения активатора потока дутьевого воздуха и активатора топлива на процесс сгорания

На рисунке 2 приведены зависимости выходных параметров факела от совместного включения/выключения активаторов воздуха/топлива.

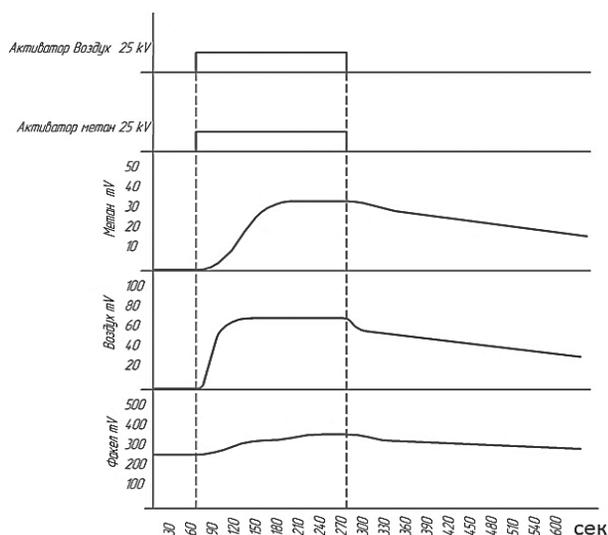


Рис. 2. Зависимость выходных параметров факела от совместного включения/выключения активаторов воздуха/топлива

Измеренная электропроводимость газов и факела, а также измеренная длина факела отражают осязаемое влияние активации на кинетику горения, что подтверждает анализ процессов активации, приведенный в первом разделе.

Заключение. Приведена теоретическая оценка влияния активации топлива и воздуха перед подачей в камеру сгорания и приведены результаты стендовых испытаний, подтверждающих теоретическую оценку. Исследованные процессы показали эффект ускорения реакции горения активированных продуктов.

Данное исследование направлено на включение метода активации в перечень наилучших доступных технологий ресурсоэнергоэффективных методов энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств [10].

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24220 «Теоретические основы физико-химических процессов и разработки конструкций магнитно-электрических активаторов сжигания промышленных отходящих газов для генерации теплоты и повышения экологической безопасности продуктов горения».

Исследования проведены в ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА.

Выражаем благодарность академику РАН, д. т. н., профессору РХТУ им. Д. И. Менделеева Валерию Павловичу Мешалкину за научное руководство и ценные критические замечания, получаемые в ходе исследования.

Список литературы

1. Мешалкин В. П. Научные методы инжиниринга энергоресурсоэффективных интенсивных химико-технологических систем в условия цифровой экономики // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64, № 8. С. 6–23.
2. Morozova I. V. Change of heat engine performance by electro-physical influence on fuel / I. V. Morozova, Yu. M. Tereschenko, S. L. Maksimov // The advanced science journal. 2016. Is. 02. P. 45–49. ISSN 2219-746X.
3. Jamil Al Asfar. 2-D numerical modeling of flame behavior under electric field effect / Jamil Al Asfar, Shahnaz Alkhalil, Ahmad Sakhrieh, Hazem Al-Domeri // International Journal of Heat and Technology. 2018. Vol. 36, №. 3. P. 1101–1106.
4. Решетников С. М. Влияние электростатического поля на скорость горения в гибридном ракетном двигателе / С. М. Решетников, И. А. Зырянов, А. П. Позолотин, А. Г. Будин // Вестник казанского государственного технического университета им. А. Н. Туполева. 2015. Т. 71, № 1. С. 52–57.
5. Морозова И. В. Современный способ повышения эффективности камер сгорания тепловых двигателей / В. И. Морозов, Ю. М. Терещенко, И. В. Морозова // Евразийский союз ученых. 2016. № 7 (28). С. 29–31.
6. Суворов Д. В. Влияние электрического поля на факел пламени в топке теплогенератора / М. А. Кочева, Д. В. Суворов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2017. № 10 (706). С. 63–68.
7. Петрова Е. А. Электроинтенсификация горения в газовых водогрейных котлах: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2015. 23 с.
8. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1988. 391 с.
9. Пушкарев А. И., Ремнев Г. Е. Прикладная плазмохимия. Томск, 2011. 258 с.
10. Мешалкин В. П. Ресурсоэнергоэффективные методы энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств: основы теории и наилучшие практические результаты. М., 2009. 393 с.

УДК 541.13+11. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.77.55.103

ПРИНЦИПАЛЬНАЯ СХЕМА ГАЗОГЕНЕРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА

*Н. М. Барбин¹, А. М. Кобелев¹, Д. И. Терентьев¹, С. Г. Алексеев²,
С. А. Титов¹, И. А. Зубарев¹, Л. Н. Прытков¹*

(1 – Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия, NMBarbin@mail.ru;

2 – Уральский научно-исследовательский институт ВДПО, г. Екатеринбург, Россия)

В России накоплены значительные объемы отработанного облученного реакторного графита (около 60 тыс. т), количество которого будет увеличиваться приблизительно до 2035 года (год останова последнего блока РБМК Смоленской АЭС). Облученный графит относится к категории неиспользуемых радиоактивных отходов, имеет наибольший набранный флюенс нейтронов и требует особого подхода при выборе способов обращения с ним [1].

В облученном графите также присутствуют другие долгоживущие радионуклиды (^{36}Cl – $0,3 \cdot 10^6$ лет, ^{41}Ca – $1,3 \cdot 10^5$ лет, ^{59}Ni – $7,6 \cdot 10^4$ лет и др.) [1].

В настоящее время наиболее перспективным способом обращения с отработавшими графитовыми материалами является сжигание. Существуют различные способы переработки радиоактивного графита: окисление кислородосодержащим газом при температуре 620–680 °С; переработка в кипящем слое размолотого порошка графита; высокотемпературные плазменные методы; окисление в парах воды при температуре от 250 до 900 °С; беспламенное горение в расплаве карбонатов щелочных металлов в присутствии окислителя; газогенераторная переработка и др. [2–9].

В литературных источниках отсутствует информация о конструкции газогенераторной установки для переработки радиоактивного графита.

В работе рассмотрены схема и принцип работы газогенераторной установки для переработки радиоактивного графита (рис.). За основу установки взят газогенератор с прямой схемой газификации сырья на основе электронагрева [10].

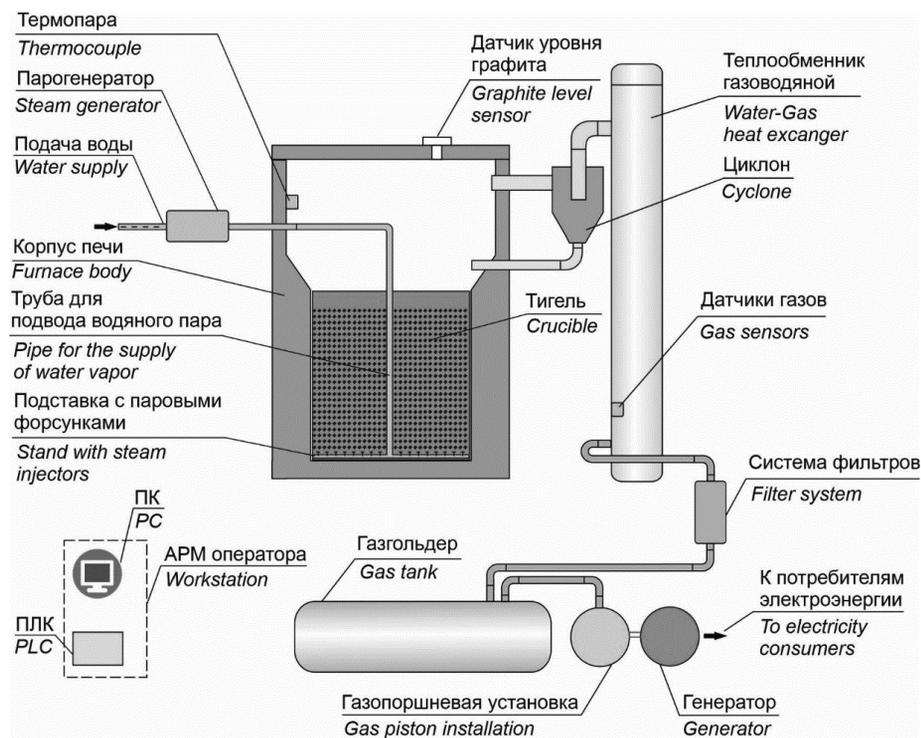


Рис. Принципиальная схема газогенераторной установки для переработки радиоактивного графита

Газогенераторная установка состоит из корпуса, изготовленного из огнеупорного материала (хромомагнетитовый кирпич). В окислительную камеру помещен огнеупорный тигель, на дне которого установлена труба с подставкой для подачи водяного пара, и сверху засыпан радиоактивный графит, предварительно измельченный до фракции ~10 мм. Труба подключается к парогенератору, и окислительная камера закрывается. Далее окислительная камера печи с помощью карбидокремниевых нагревателей разогревается до 873 К. После нагрева печного пространства в тигель подается водяной пар. Для контроля подачи водяного пара к парогенератору подключается задвижка с электроприводом. Вместе с этим из пространства окислительной камеры печи удаляются парообразные продукты (H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , H_2). Генерируемые газообразные продукты попадают в циклон для очистки от пыли. Образующая пыль подается обратно в тигель для дожигания. Очищенная от пыли смесь газов подается в газовойодяной теплообменник, где происходит охлаждение генераторных газов. Образующая при этом вода удаляется через сливное устройство. Газообразные продукты попадают в систему фильтров для очистки от газов HCl , $CsCl$, $CsOH$. После очистки генераторный газ попадает в газгольдер, где происходит его накопление, и далее в газопоршневую установку, где происходит его сжигание и выработка электрической энергии, которая идет к потребителям. После переработки рабочую камеру охлаждают до безопасной температуры. Извлекается тигель и очищается от радионуклидов. Далее смесь радионуклидов включается в боросиликатное стекло (25% – отходы, 75% – измельченное боросиликатное стекло) для ее фиксации в неподвижном состоянии в нерастворимой, стабильной матрице и отправляется на захоронение. В верхней части окислительной камеры печи устанавливается температурный датчик и датчик уровня графита. В нижней части теплообменника установлены датчики контроля газов. Перечисленное выше оборудование подключается к программируемому логическому контроллеру (ПЛК). ПЛК подключается к персональному компьютеру, на котором установлена компьютерная программа («ГРАФИТ-ГАЗ»). Оператор с помощью компьютерной программы управляет процессом газогенераторной переработки реакторного графита.

Список литературы

1. Кондиционирование реакторного графита выводимых из эксплуатации уран-графитовых реакторов для целей захоронения. Российское атомное общество. URL: <http://www.atomic-energy.ru/articles/2016/06/08/66585> (дата обращения: 01.09.2021).
2. Проблемы снятия с эксплуатации энергоблоков первой очереди Белоярской АЭС: [Сб. науч. трудов]. Екатеринбург: УрО РАН, 1994.

3. Барбин Н. М., Кобелев А. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. Поведение углерода и урана при нагревании радиоактивного графита в парах воды. Термодинамическое моделирование // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 16–20.
4. Barbin N., Kobelev A., Terent'ev D., Alekseev S. Thermophysical characteristics of radioactive graphite – water vapor system // MATEC Web of Conferences. 2017. V. 115.
5. Barbin N. M., Kobelev A. M., Terent'ev D. I., Alekseev S. G. Thermodynamic modeling of thermal processes involving chlorine, calcium, beryllium, nickel, and cesium radionuclides in the course of heating radioactive graphite in steam // Radiochemistry. 2019. V. 61 (2). P. 192–197.
6. Barbin N. M., Kobelev A. M., Terent'ev D. I., Alekseev S. G. Thermodynamic Analysis of the Oxidation of Radioactive Graphite in a Multicomponent Melt in an Inert Atmosphere. Russian Metallurgy (Metally). 2018. V. 2018 (8). P. 700–706.
7. Кобелев, А. М., Сидаш И. А., Барбин Н. М., Опарин И. Д. Сравнительный термодинамический анализ поведения урана, плутония и америция при нагревании радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа или в парах воды // Сборник докладов Международной научно-практической конференции «Творческое наследие В. Е. Грум-Гржимайло»: прошлое, современное состояние, будущее. Екатеринбург: УрФУ, 2014. С. 276–282.
8. Барбин Н. М., Шавалеев М. Р., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. Поведение урана и углерода при нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота. Термодинамическое моделирование // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 34–36.
9. Барбин Н. М., Шавалеев М. Р., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в атмосфере азота // Пожаровзрывобезопасность. 2014. Т. 23, № 12. С. 34–44.
10. Пат. 2097406 Российская Федерация, МПК C10J 3/20, C10J 3/18. Газогенератор / Игошин В. А., Егоров Е. Н., Виноградов А. В., Иванова Т. Н.; патентообладатель Якутский государственный университет им. М. К. Аммосова. № 95103797/25; заявл. 14.03.1995; опубл. 27.11.1997.

УДК 661.98, 669.23.018. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.26.62.104

УЛАВЛИВАНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ АФФИНАЖЕ СЕРЕБРА НА АО «УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ»

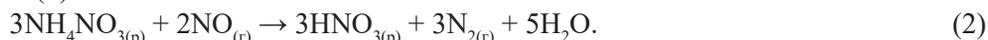
Я. Д. Зелях, А. В. Кузьменко, Р. С. Воинков, С. А. Мастюгин

(АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, ziad@elem.ru)

В 1997 году на АО «Уралэлектромедь» на базе аффинажного отделения химико-металлургического цеха реализована уникальная схема переработки сплава серебряно-золотого (ССЗ) [1, 2]. Преимуществом метода является значительное снижение объема незавершенного производства, а также существенное сокращение технологического цикла [3]. Серебро растворяется по реакции (1) с выделением оксидов азота [3–5]:



Головной операцией является азотнокислое растворение ССЗ с добавлением в раствор ионов аммония. Установлено, что скорость процесса взаимодействия оксида азота с ионами аммония в азотнокислых растворах пропорциональна концентрации ионов аммония и давлению оксида азота над раствором, что создает возможность утилизации NO, выделяющегося при растворении ССЗ непосредственно в процессе [6], уравнение (2):



Стоит отметить, что металлы платиновой группы (МППГ) распределяются по продуктам аффинажа неравномерно: Pd максимально переходит в серебряный раствор, частично туда же переходят платина и родий. Из раствора платиновые металлы извлекаются сорбцией с последующей электроэкстракцией и получением концентрата (КМППГ-ОК). Большая часть платины и родия остается в золотом шламе и в конечном итоге извлекается цементацией из солянокислых обеззолоченных растворов – порошок концентрата металлов платиновой группы (КМППГ-П).

Наличие ионов аммония в растворе увеличивает скорость растворения серебра и позволяет частично регенерировать оксиды азота. Однако свободные ионы аммония склонны к образованию комплексных соединений с МППГ, которые впоследствии переходят в серебряный электролит.

Стоит отметить, что ионы аммония оказывают прямое влияние на концентрацию Rh в растворе и обратное на Pt, что видно по распределению МПГ в готовой продукции (табл.).

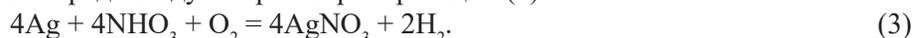
Таблица

Распределение МПГ по продуктам аффинажа, %

Концентрация, NH_4^+ , г/дм ³	Pt, %		Pd, %		Rh, %	
	Шлам	Р-р AgNO_3	Шлам	Р-р AgNO_3	Шлам	Р-р AgNO_3
10–12	30–32	68–70	2–6	94–98	40–50	50–60
7–9	28–30	70–72	3–7	93–97	68–73	27–32
3–6	24–26	74–76	4–8	92–96	80–85	15–20

Из-за широкого интервала состава сырья поддержание стабильных соотношений концентраций HNO_3 и NH_4NO_3 в растворе выщелачивания серебра требует дополнительных затрат реагентов.

В рамках вопроса утилизации оксидов азота и регенерации их до HNO_3 альтернативой ионам аммония может выступать подача кислорода воздуха в раствор по реакции (3):



1. При проведении опытно-промышленных испытаний по оценке эффективности очистки аспирационных газов от растворения CCl_3 в аспирационной системе с использованием сжатого воздуха отметили снижение концентрации NO в аспирационных газах и изменение соотношения $\text{NO}:\text{NO}_2$. Это свидетельствует о принципиальной возможности окисления NO в отходящих газах до NO_2 , растворимость в воде которого значительно выше (4,71 см³ NO на 100 г H_2O при 20 °С, более 60 см³ NO_2 на 100 г H_2O) [7].

При своевременной замене и корректировке растворов в гидрозатворе и раствора орошения фильтра абсорбционного волокнистого (далее ФАВ) даже без использования сжатого воздуха удастся снизить выбросы по NO в 10 раз, по NO_2 в 20 раз от ПДВ. Однако использование сжатого воздуха на стадии растворения CCl_3 позволяет снизить выбросы по NO в 50 раз, по NO_2 в 100 раз от ПДВ.

Подача сжатого воздуха на стадии растворения CCl_3 позволяет снизить нагрузку на ФАВ и снизить расход реагентов (мочевина, аммиак) на приготовление раствора улавливания. Поскольку в реакции (3) участвует кислород, то для уменьшения количества газов дальнейшие испытания проводились с использованием кислорода при подаче его через диспергатор как под ложное дно реактора, так и над поверхностью раствора (рис.).

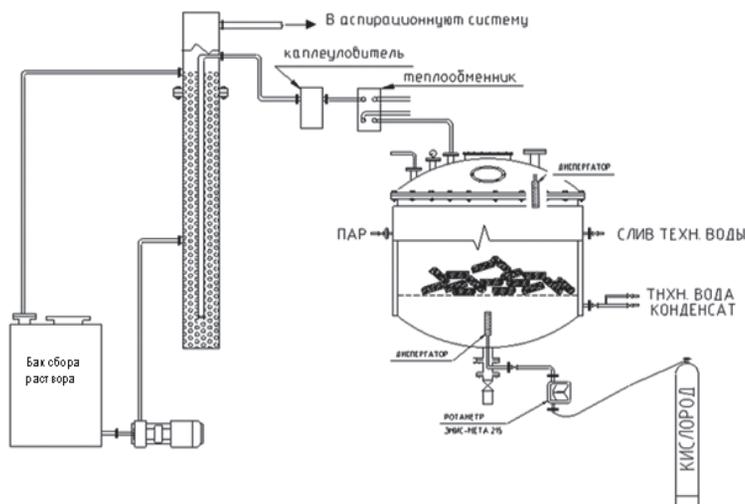


Рис. Схема модернизации реактора растворения

2. Подачу кислорода начинали после нагрева реактора до 80 °С. На протяжении всего растворения, с периодичностью 30 минут анализировали растворы на содержания серебра и кислоты. После того как кислотность достигала 7–10 г/дм³, подача кислорода полностью прекращалась, и реактор охлаждали.

В ходе проведения испытаний наблюдали сокращение продолжительности растворения CCl_3 в азотной кислоте при введении кислорода в реактор. Так, при действующей технологии скорость растворения составляет порядка 55 кг/ч, а с подачей кислорода достигает 117 кг/ч.

На основании полученных в ходе опытно-промышленных испытаний данных производительность стадии растворения увеличилась на 33%. Это привело к сокращению потребления пара для поддержания необходимой температуры в реакторе, а также к сокращению времени загрузки на очистную аспирационную систему.

Следует отметить, что при растворении ССЗ не подавали в исходный раствор аммиачную селитру. На очистку газовой фазы от оксидов азота было потрачено вдвое меньшее количество аммиака водного и карбамида. Из результатов опытно-промышленных испытаний по растворению ССЗ в реакторе установлено, что содержание оксидов азота в отходящих газах не превышало значений нормативов ПДВ.

Следовательно, подача кислорода в реактор позволяет не только снизить почти в 2 раза время операции, но и уменьшить выброс оксидов азота при снижении затрат на очистку газовой фазы в абсорберах.

В ходе проведения опытно-промышленных испытаний был зафиксирован прирост кислоты в гидрозатворе. Увеличение количества азотной кислоты свидетельствует об активном окислении оксидов азота и регенерации азотной кислоты.

При подаче кислорода под ложное дно реактора увеличение концентрации в гидрозатворе составило от 2,3 до 8,9 г/дм³, что свидетельствует о том, что регенерация азотной кислоты из оксидов азота в основном проходит в растворе при растворении ССЗ. Тем самым возможно снижение расхода азотной кислоты на растворение серебра.

При подаче же кислорода над раствором, т. е. в газовую фазу реактора, увеличение концентрации в гидрозатворе составило 16,1 г/дм³, что более чем в 2 раза выше значений подачи кислорода в раствор. При этом способе окисление оксидов азота проходило над раствором и отходящие газы сразу поступали в гидрозатвор, а затем при взаимодействии с водой регенерировалась азотная кислота. Это более применимо для повышения степени улавливания оксидов азота.

По результатам опытно-промышленных испытаний растворения ССЗ с подачей кислорода в раствор наблюдали:

1. Снижение расходов реагентов: на 100% аммиачная селитра, на 21% азотная кислота, на 49% карбамид, на 45% аммиак водный. А также снижение потребления пара на подогрев реактора и снижение загрузки на аспирационную систему очистки газов.

2. Выбросы NOx в отходящих газах находятся в пределах нормативов ПДВ, несмотря на то, что на очистку газов потрачено меньше аммиака водного и карбамида.

3. Увеличилась удельная скорость растворения ССЗ на одну операцию с 55 кг/ч до 117 кг/ч.

Кислород характеризуется как достаточный окислитель для интенсификации процесса окисления серебра и перехода его в раствор. При повышении растворимости кислорода в реакторах растворения ССЗ его окислительная активность возрастает, что способствует снижению выделения оксидов азота за счет сокращения расхода азотной кислоты, роль которой в таком варианте в большей степени заключается в поставке нитрат-иона для образования азотнокислого серебра.

Список литературы

1. Пат. РФ 2100484. Способ получения серебра и его сплавов / А. Б. Лебедь, В. И. Скороходов, С. С. Набойченко и др. Оpubл. 27.12. 1997.
2. Пат. РФ 2680552. Способ получения серебра и металлов платиновой группы / А. А. Королев, С. А. Краюхин, С. А. Мاستюгин и др. Оpubл. 22.02.2019, Бюл. №6.
3. Мастюгин С. А. Совершенствование технологии аффинажа на АО «Уралэлектромедь» / С. А. Мастюгин, Н. А. Волкова, А. Б. Лебедь // Цветные металлы. 2012. № 10. С. 59–62.
4. Карпухин А. И. Кислотно-солевой аффинаж золота и серебра. Иркутск: Изд-во Иргиредмет, 2003. 190 с.
5. Борисова Л. Б., Бурханов А. И. Экспериментальное изучение токсичности окиси азота // Гиг. и санитар. №4. 1985. С. 65–68.
6. Лебедь А. Б. Аффинаж золотосеребряных сплавов на ОАО «Уралэлектромедь»: учебное пособие / А. Б. Лебедь, Г. И. Мальцев, С. В. Мамяченков. Екатеринбург: УрФУ, 2015. 160 с.
7. Стась Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии: учебное пособие / Н. Ф. Стась. Томск: Ротапринт ТПУ, 1998. 74 с.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАВКИ В ДСП НА ПЕНООБРАЗОВАНИЕ ШЛАКА

А. А. Журавлев

(УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, mzhs@urfu.ru)

Энергетическая эффективность черной металлургии относится к ее важнейшим показателям. На сегодняшний день суммарная энергоемкость производства стали в нашей стране 1,5 раза выше по сравнению со странами Западной Европы. В связи с этим снижение удельного расхода энергии и исходных материалов на единицу продукции при снижении экологической нагрузки на окружающую среду играет огромную роль в развитии энерго- и ресурсосберегающих технологий для современных сталеплавильных процессов, особенно для современных дуговых сталеплавильных печей (ДСП). Применение технологии вспенивания шлака оказалось важнейшим технологическим фактором, который способствовал утверждению скоростной выплавки стали. При кислородно-конвертерном способе производства стали вспенивание шлака играет двоякую роль. С одной стороны, вспенивание может привести к возникновению выбросов и переливу шлако-металлической эмульсии через горловину конвертера, что может привести к аварии и снижению выхода годного металла. С другой стороны, вспененный шлак адсорбирует в ходе высокоинтенсивной продувки образующуюся пыль, тем самым снижая ее вынос из агрегата, что улучшает экологию и уменьшает расходы на газоочистку. Несмотря на широкое применение технологии вспенивания шлака в современных ДСП, необходимо продолжать изучение процесса вспенивания шлака и его влияния на технологические показатели выплавки стали.

Так, В. А. Бигеев и др. [1], изучая связь FeO/Fe_2O_3 и общей окисленности шлака, установили отсутствие зависимости общей окисленности шлака от расхода дутьевого углерода для вспенивания шлака. Работа проводилась на современной ДСП-180, представляющей собой «гибридный высокоскоростной агрегат с высокой долей альтернативной энергии». При этом в работе отмечен резкий рост расхода электроэнергии с ростом окисленности шлака, что прямо указывает на недостаточное вспенивание шлака, низкий КПД использования электроэнергии и перегрев водоохлаждаемых панелей. Установлено, что при окисленности шлака более 40% (а особенно при 50% и более) затруднено вспенивание шлака, а это приводит к росту расхода электроэнергии.

А. А. Кожухов в работе [2], изучая влияние температуры и химического состава шлака (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , $Fe_{общ}$) на его вспенивание, отмечает, что наибольшее влияние на процессы формирования хорошо вспененного шлака оказывает окисленность шлака (FeO). По его мнению, это в первую очередь связано с понижением вязкости шлака, с повышением $Fe_{общ}$ в шлаке. Не менее сильное влияние на процесс вспенивания шлака оказывает температура металла и шлака. Обобщая полученные данные, А. А. Кожухов считает, что причиной снижения вспениваемости шлаков к концу электроплавки стали является увеличение содержания в шлаке $Fe_{общ}$ к концу плавки и существенное повышение его температуры, что приводит к снижению вязкости шлака. В то же время следует отметить, что при снижении концентрации углерода в ванне ниже 0,1% способность шлаковой фазы пениться падает. Данный факт можно объяснить снижением количества образующегося вспенивающего газа. Исходя из этого, следует вывод о необходимости учитывать эти два параметра для создания на протяжении всей плавки хорошо вспененного шлака с целью экранирования электрических дуг. Но, на наш взгляд, помимо указанных факторов, следует обратить внимание и на влияние интегральной степени черноты шлака в конце периода плавления на теплопоглощение ванны, следовательно, и на изменение толщины вспененного шлака. Для этого мы взяли 6 шлаков периода плавления 180т ДСП (в том числе и шлаки конца периода плавления), обращая особое внимание на соотношение $FeO + Fe_2O_3$ (такое же, как в работе [1]). Химический состав шлаков приводится ниже в таблице.

Используя данные работ [3, 4], нами предпринята попытка определения интегральной степени черноты шлаков ϵ_{Σ} с использованием правила аддитивности. Значения величин ϵ_{Σ} оксидов для расчета взяли из [3, 4, 5]. Сравнивая экспериментальные данные, полученные в работах [4, 5] для температуры 1600 °С, с расчетными, видим, что значения ϵ_{Σ} шлаков, найденные с помощью правила аддитивности с достаточной для практического применения степенью точности (разбег от 0 до 16%), совпадают с опытными. Расчеты показали, что от шлака №1 к шлаку №6 (с ростом $FeO+Fe_2O_3$ или FeO) ϵ_{Σ} шлака увеличивается от 0,87 для шлака №1 до 0,96 для шлаков №5 и 6. Рост интегральной степени

черноты шлака, на наш взгляд, ведет к значительному увеличению температуры шлака (по данным А. А. Кожухова, перегрев над металлом составляет 80–120 и более градусов) и снижению вязкости шлака, а значит, и к снижению толщины вспененного шлака (оголению дуг), перегреву водоохлаждаемых панелей и, как следствие, к росту расхода электроэнергии. В работе [2] приводится формула для расчета толщины вспененного шлака $\Delta H_{шл}$ в зависимости от его химического состава и температуры: $\Delta H_{шл} = 4291,95 - 2,1 (SiO_2) + 7,94 (CaO) - 46,04 (MgO) - 9,48 (Fe_{общ}) - 1,97 T_{шл}$; $R = 0,95$.

Таблица

Химический состав шлаков

Оксиды № шлака	Feo+Fe ₂ O ₃ , %	FeO, %	CaO, %	SiO ₂ , %	MgO, %	Al ₂ O ₃ , %	CaO/SiO ₂
1	25,5	21,8	41,1	20,6	9,6	6,2	2
2	28	29,8	41,4	20,5	5,4	2,9	2
3	33	34,9	40,8	17,5	4,4	1,5	2,3
4	35,5	37,4	37,9	17,8	4,9	2,0	2,1
5	45,5	47,6	29,4	15,1	5,9	2,0	1,9
6	48	50,2	28,3	13,5	5,3	2,7	2,1

Используя данную формулу, нами выполнен расчет толщин вспененного шлака (химсостав взят из таблицы) для трех температур: 1600, 1650 и 1700 °С. В результате расчета установлено, что толщина вспененного шлака при температурах 1650 и 1700 °С в 1,5–2,0 раза меньше, чем при температуре 1600 °С. Это подтверждает, что рост интегральной степени черноты шлака ведет не только к снижению вспениваемости шлака (оголению дуг), но и к увеличению перегрева водоохлаждаемых панелей и, как следствие, к увеличенному расходу электроэнергии.

Список литературы

1. Бигеев В. А. Окисленность шлака в современной дуговой сталеплавильной электропечи / В. А. Бигеев, А. Е. Малофеев, А. В. Пантелеева и др. // Вестник ЮУрГУ. 2010. № 34. С. 4–7.
2. Кожухов А. А. Развитие научных основ вспенивания сталеплавильных шлаков с целью повышения энерготехнологических показателей производства стали в дуговых сталеплавильных печах: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Кожухов Алексей Александрович; ФГАУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС». М., 2016. 43 с.
3. Шейндлин А. Е. Излучательные свойства твердых материалов: справочник. М.: Энергия, 1978. 471 с.
4. Журавлев А. А. Количественная оценка влияния химического состава объема и поверхностного слоя шлаков системы CaO-SiO₂-Al₂O₃ на радиационные характеристики // Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» МиПП-13. Екатеринбург, 2011. 93 с. ISBN 978-5-7691-2241-5.
5. Каиров Э. А., Мاستрюков Б. С., Кривандин В. А. Влияние химического состава расплавленного мартеновского шлака на его радиационные характеристики // Известия вузов. ЧМ. 1970. № 7. С. 155–158.

УДК 66-93. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.44.21.106

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ НЕФТЕШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ

Э. Р. Абдеев^{1,2}, Р. И. Саитов², Р. Г. Абдеев³, М. А. Фатыхов²

(1 – ФГБОУ ВО «БашГУ», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, saitovri@mail.ru;

2 – ООО МИП «ТМО», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, air@bgutmo.ru;

3 – ООО «Химмаштехнология», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, arg@bgutmo.ru)

Применяемые в настоящее время наиболее распространенные способы переработки углеводородсодержащих отходов (химические, биологические, термические, физико-химические, фильтрация и отстаивание, центрифугирование) при низкой эффективности и дороговизне имеют целый ряд других недостатков: низкую производительность, сжигание полезных углеводородов, образование в больших объемах углекислого газа и других токсичных газов, невозможность использования при низких тем-

пературах, неприменимость для труднорасслаиваемых высоковязких углеводородсодержащих отходов и несоответствие требованиям нормативно-технической документации в области охраны окружающей среды [1–3].

По результатам анализа литературы и патентной проработки существующих методов, способов и процессов разделения водонефтяных эмульсий (ВНЭ) и проведенных собственных разработок нами создана методика по аппаратурному оформлению процессов низкотемпературной переработки водонефтяной эмульсии нефтешламовых отходов с применением СВЧ-воздействий, в соответствии с которой разработана и создана опытно-экспериментальная установка по переработке эмульсий нефтешламовых отходов (рис. 1).

Определение энергоэффективных параметров СВЧ-воздействия для разделения фаз при разных составах и диэлектрических параметрах эмульсий осуществляется с помощью математической модели взаимодействия СВЧ-энергии с ВНЭ, разработанной на основе анализа существующих математических моделей строения прямых и обратных ВНЭ и оценки поведения ВНЭ в микро- и макроуровнях [1, 4].

Результаты проведенных вычислительных экспериментов адекватно коррелируются с данными, полученными на экспериментальном стенде, и позволяют устанавливать зависимости энергии связи молекул воды и разных видов нефтешламовых отходов от физико-химических свойств эмульсий и технологических параметров процессов разделения при реализации энергоресурсоэффективных экологически безопасных технологий переработки нефтешламовых отходов [5, 6].

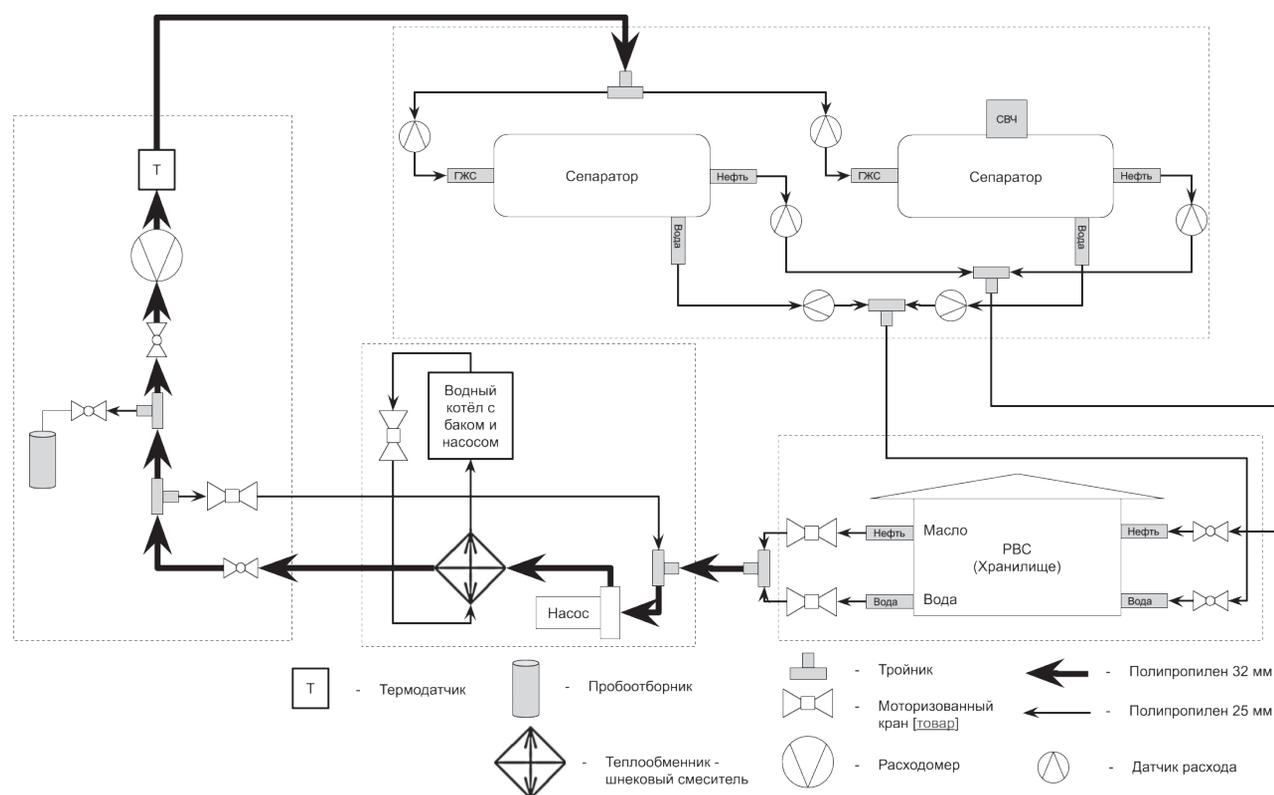


Рис. 1. Экспериментальный стенд для разделения водонефтяной эмульсии с СВЧ-воздействием в технологическом потоке переработки нефтешламовых отходов

На разработанном стенде проведен комплекс исследований влияния температуры среды и объема глобул эмульсий, различных видов нефтешламовых отходов и газожидкостных смесей (ГЖС) на процесс их осаждения, пример которого приведен на рисунках 2 и 3 [5–8].

Из полученных результатов исследований видно, что повышение температуры среды ускоряет осаждение глобул, но из-за влияния движения среды в технологическом потоке нет значительного прироста в скорости осаждения в рассматриваемом диапазоне температур.

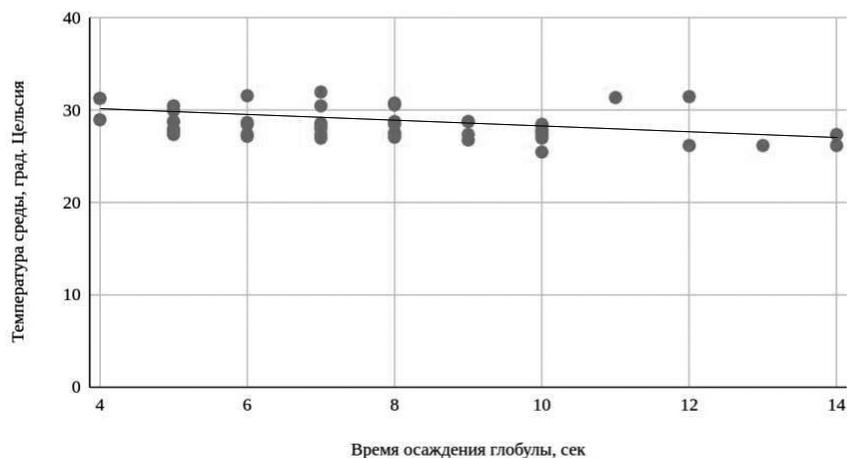


Рис. 2. Влияние температуры среды на время осаждения глобул

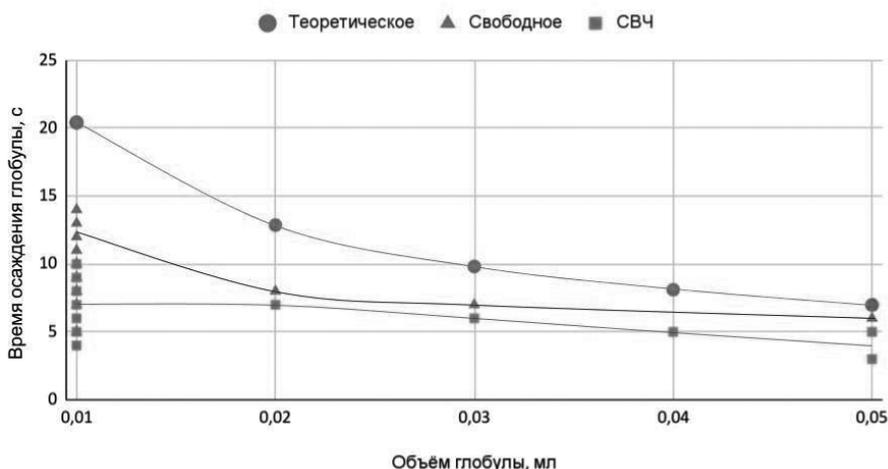


Рис. 3. Влияние объема глобул на время их осаждения

Объем глобул является одним из основных параметров, оказывающих существенное влияние на скорость осаждения глобул, которая была исследована в сравнении со свободным (без СВЧ-воздействия) и теоретическим осаждением глобул. Зависимость времени осаждения глобул от объема при СВЧ-воздействии выражается полученной эмпирической формулой, при среднеквадратическом отклонении, равном 1,67, и коэффициенте корреляции, равном 0,337:

$$y(x) = -72,47 \cdot x + 7,82, \quad (1)$$

где y – время осаждения глобул, с; x – объем глобул, мл.

Таким образом, полученные зависимости позволяют оценить степень разделения эмульсий и принимать управленческие решения по обеспечению энергоэффективной переработки нефтешламовых отходов корректировкой технологических и режимных параметров процессов.

Для проведения опытных испытаний по переработке нефтешламовых отходов по заданной производительности с применением полученных эмпирических зависимостей была спроектирована и изготовлена пилотная установка.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, в рамках научного проекта № 18-29-24178 мк.

Список литературы

1. Сайтов Р. И., Хасанова А. Ф., Абдеев Р. Г., Абдеев Э. Р., Рукомойников А. А. Математическая модель процесса электромагнитного нагрева многофазного многокомпонентного пласта тяжелой нефти // Вестник Академии наук Республики Башкортостан. Уфа, 2018. Т. 29, №4 (92). С. 73–79.
2. Saitov R. I., Abdeev E. R., Khasanova A. F., Abdeev R. G., Rukomoynikov A. A. Development of Energy-Efficient Equipment and Technology for Environmentally Friendly Microwave Processing of Oil Sludge // International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT). 2020. V. 9. Is. 4.

3. Abdeev E., Saitov R., Abdeev R., Fatykhov M., Gulemova L. Development of energy-efficient techniques and technology for environmentally friendly microwave processing of oil sludge // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2020.
4. Пат. RU2720338C1. Способ разработки залежей тяжелых нефтей, нефтяных песков и битумов. Опубл. 29.04.2020. Бюл. № 13. URL: https://drive.google.com/file/d/1LKZThKEm4jrQ_31LAU1TUWXqurR2qeQa (дата обращения: 20.01.2021).
5. Saitov R. I., Abdeev R. G., Fatykhov M. A., Abdeev I. R. Mathematical model of low temperature microwave separation of water-oil emulsion // Aviation and Cosmonautics. Уфа, 2020. С. 598–599.
6. Saitov R. I., Abdeev R. G., Fatykhov M. A., Abdeev E. R., Khasanova A. F. Development of Energy-resource-efficient Equipment and Technologies of Environmentally Safe Microwave Processing of Oil Sludges // IV Congress «Fundamental research and applied developing of recycling and utilization processes of technogenic formations», KnE Social Sciences. 2020. P. 1–4.
7. Саитов Р. И., Абдеев Р. Г., Абдеев Э. Р., Хабаева А. Р., Фатыхов М. А. Разработка техники и технологии СВЧ-переработки нефтешламов // Многофазные системы. Уфа: ИМех им. П. Р. Мавлютова, 2020. С. 85.
8. Саитов Р. И., Абдеев Э. Р., Фатыхов М. А., Абдеев Р. Г., Швецов М. В. Энергоресурсоэффективная технология низкотемпературной СВЧ-обработки углеводородсодержащих отходов // Приоритетные направления развития науки и технологий. Тула: Инновационные технологии, 2020. С. 83–85.

УДК 62-634.8. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.76.49.107

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СУСПЕНЗИОННЫХ ТОПЛИВ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ УГЛЕ- И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

К. Ю. Вершинина¹, П. А. Стрижак¹, Г. В. Кузнецов¹

*(1 – ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
г. Томск, Россия, kuznetsov@tpu.ru)*

Основной причиной, обуславливающей большой интерес к биотопливам, является возможность снизить потребление ископаемых топлив, смягчить антропогенное влияние от сжигания топлива, поддержать сельское хозяйство и усилить связь агропромышленного комплекса и энергетического сектора. Согласно экспертным обзорам, доля биоэнергетики в мировом балансе ежегодно повышается примерно на 2,5% с 2010 года [1]. В 2015 году доля биомассы в общей выработке энергии составила около 14,1% [1].

Основным горючим компонентом исследованных топливных суспензий являлся фильтр-кек коксующегося угля:

1) 75% – фильтр-кек коксующегося угля, 15% – древесный уголь, 10% – отработанное турбинное масло;

2) 75% – фильтр-кек коксующегося угля, 15% – опилки, 10% – отработанное турбинное масло;

3) 75% – фильтр-кек коксующегося угля, 15% – кора дуба, 10% – отработанное турбинное масло.

Цель настоящей работы – экспериментальное определение влияния перспективных экологических добавок на основные характеристики инициирования горения суспензионных топлив: предельные пороговые температуры и времена задержки зажигания.

Свойства используемых древесных компонентов приведены в таблице.

Таблица

Характеристики древесных компонентов [2–5]

Химический анализ (%)	Древесный уголь	Сосновые опилки	Кора дуба
C	83,11	48–52	52,6
H	3,46	5,7–6,2	5,7
O	3,2	38–44	41,5
N	0,6	0,1–0,8	0,1
S	0,03	0,02–0,1	0,1
Технический анализ (%)	Древесный уголь	Сосновые опилки	Кора дуба
Влажность, W^a	0,28	10–20	11–13
Летучие, V^{daf}	22,56	70–80	77–82
Зольность, A^d	1,49	1–3	2–4
Теплота сгорания, Q^o , (МДж/кг)	29,60	18–20	18

Элементный анализ (ppm)	Древесный уголь	Сосновые опилки	Кора дуба
Na	64–254 мг/кг	370	3500
K	1500–5300 мг/кг	440	88
Ca	3300–5600 мг/кг	1250	24418
Mg	740–2500 мг/кг	150	3816
Fe	70–317 мг/кг	150	1224
Теплофизические свойства	Древесный уголь	Сосновые опилки	Кора дуба
Теплопроводность (W/mK)		0,102	
Удельная теплоемкость (MJ/m^3K)		0,653	
Температуропроводность (mm^2/s)		0,156	
Стоимость, \$/кг	0,3	0,006	0,006

На рисунке 1 представлена схема экспериментального стенда, используемого для исследования процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования, протекающих при зажигании и горении стационарно расположенной капли топливной суспензии. Стенд включает основные элементы: трубчатую муфельную печь; высокоскоростную видеокамеру; координатный механизм для перемещения держателя (термоэлектрического преобразователя) с каплей топлива; компьютер для регистрации термомпарных измерений, управления видеозаписью и перемещения координатного механизма.

Используемая в работе методика позволяет, не привязываясь к конкретной технологии топливосжигания, оценить условия и характеристики зажигания и горения суспензий на примере одиночной капли. Сжигание одиночной капли с применением видеорегистрации позволяет собрать знания об особенностях исследуемого процесса и дать оценки изменениям важных характеристик, необходимые для натурных испытаний в будущем. В экспериментах регистрировались следующие параметры: начальный размер капли топлива (R_d); время задержки зажигания (τ_d); минимальная температура зажигания (T_g^{\min}); температура в центре капли (T_c).

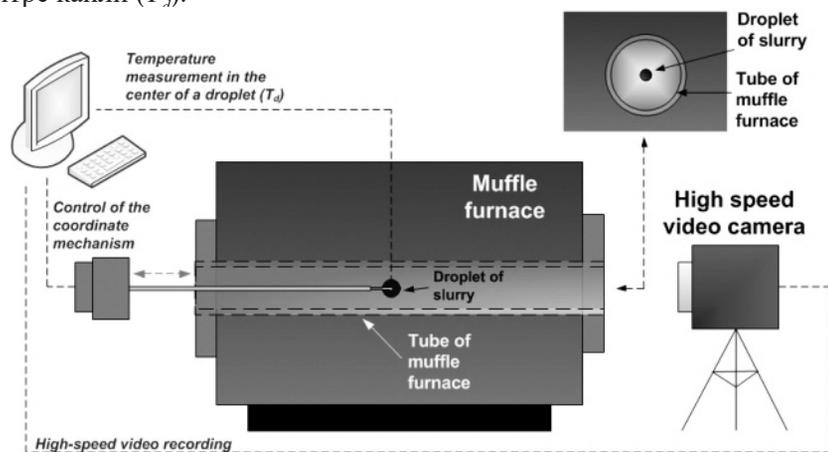


Рис. 1. Схема экспериментального стенда и области регистрации

Для исследованных составов композиционных жидких топлив характерен общий механизм зажигания, схожий с механизмом зажигания капель водоугольных суспензий [6, 7], но является более сложным за счет наличия дополнительных компонентов. Тепловой поток, подводимый к поверхности капли топлива, интенсифицирует в первую очередь испарение влаги в тонком верхнем слое капли. После обезвоживания верхнего слоя начинается парообразование нефтепродукта и термическое разложение органической массы фильтр-кека и опилок. Горючие пары и продукты разложения диффундируют в поры и приповерхностную область капли. Следует отметить, что процессы в капле композиционного жидкого топлива идут не одновременно, а реализуются «по слоям». Помимо этого, процессы, начинающиеся в верхних слоях, могут несколько тормозиться за счет стока тепла в глубокие слои капли топлива, где сохранились неразложившаяся органическая масса, горючая жидкость, а также вода. При достижении концентрации горючих продуктов, необходимых при данной температуре, реализуется газофазное воспламенение. За счет тепловыделения реакции газофазного горения интенсифицируется прогрев непрореагировавших компонентов. При достаточном прогреве реализуется гетерогенное зажигание твер-

дой части топлива. Последующее гетерогенное горение углеродного остатка может сопровождаться частичным диспергированием некоторых частиц и фрагментов и завершается выгоранием углерода с образованием зольного остатка.

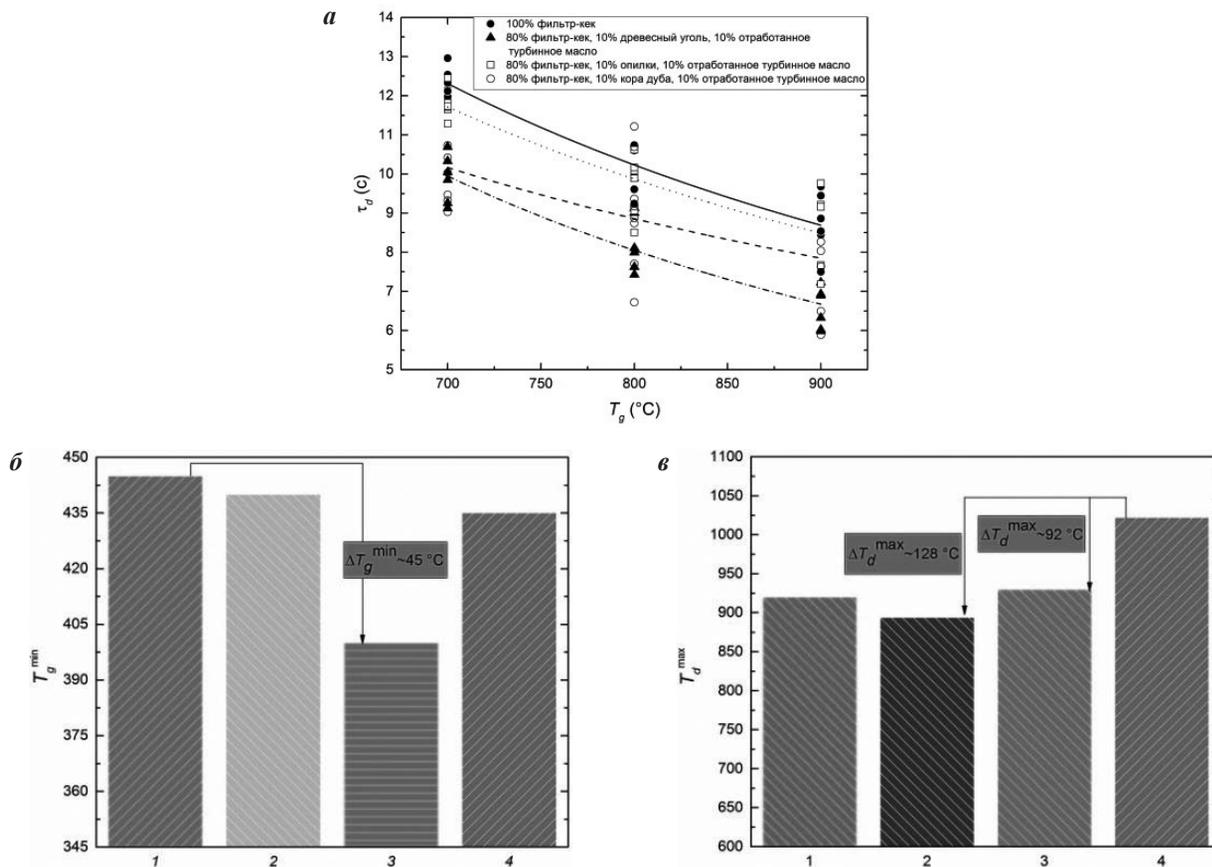


Рис. 2. Зависимости времени задержки зажигания каплей суспензий с добавкой древесных компонентов от температуры в камере сгорания (а), предельные (минимальные) температуры зажигания (б), максимальные температуры горения топливных композиций (в): 1 – 80% фильтр-кек, 10% отработанное турбинное масло, 10% кора дуба; 2 – 80% фильтр-кек, 10% отработанное турбинное масло, 10% опилки; 3 – 80% фильтр-кек, 10% отработанное турбинное масло, 10% древесный уголь; 4 – фильтр-кек

Минимальные температуры зажигания составов с древесными компонентами составили 400–445 °C (рис. 2, б). Минимальная температура зажигания характерна для состава с древесным углем. Максимальные температуры в центре каплей суспензий с древесными добавками составили 895–930 °C (рис. 2, в).

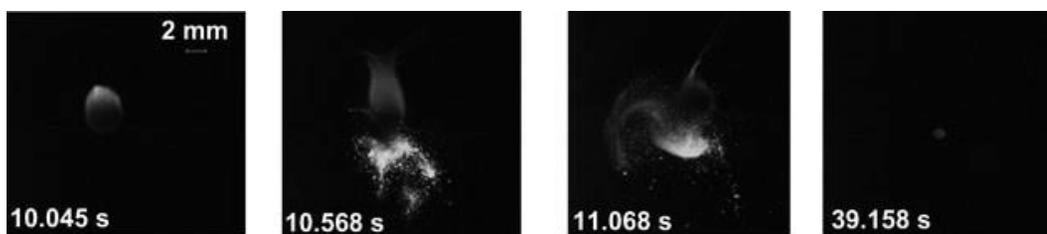


Рис. 3. Видеogramма горения капли топлива с добавкой древесного компонента (80% фильтр-кек, 10% отработанное турбинное масло, 10% древесный уголь)

Проведенные исследования обосновали целесообразность утилизации отходов углеобогащения за счет добавления в водоугольные суспензии специализированных примесей, в частности отработанных масел и древесных компонентов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2020-806 (договор № 13.1902.21.0014).

Список литературы

1. Renewables 2017. Global status report. Paris: REN21 Secretariat.
2. Liu G. Q., Liu Q. C., Wang X. Q., Meng F., Ren Sh., Ji Zh. P. Combustion Characteristics and Kinetics of Anthracite Blending with Pine Sawdust // Journal of Iron and Steel Research, International. 2015. V. 22 (9). P. 812–7.
3. Nisgoski S., Magalhaes W., Batista F. R. R., Franca R. F., Muniz G. I. B. Anatomical and energy characteristics of charcoal made from five species // Acta Amazonica. 2014. V. 44 (3). P. 367–72.
4. Mei Y., Liu R., Zhang L. Influence of industrial alcohol and additive combination on the physicochemical characteristics of bio-oil from fast pyrolysis of pine sawdust in a fluidized bed reactor with hot vapor filter // Journal of the Energy Institute. 2017. V. 90 (6). P. 923–32.
5. Ruiz-Aquino F., Gonzalez-Pena M. M., Valdez-Hernandez J. I., Revilla U. S., Romero-Manzanares A. Chemical characterization and fuel properties of wood and bark of two oaks from Oaxaca, Mexico // Industrial Crops and Products. 2015. V. 65. P. 90–5.
6. Egorov R. I., Valiullin T. R., Strizhak P. A. Combustion of metalized by aluminum waste-derived fuel compositions // Combustion and Flame. 2017. V. 182. P. 14–19.
7. Kijo-Kleczkowska A. Combustion of coal-water suspensions // Fuel. 2011. V. 90 (2). P. 865–877.

УДК 62-664.2. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.38.95.108

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРОЛИЗА И ГАЗИФИКАЦИИ БИОМАССЫ

П. А. Стрижак, Г. С. Няшина, Д. О. Глушков

*(Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия, gsn1@tpu.ru)*

В настоящее время в решении экологических проблем, связанных с использованием ископаемого топлива, большое внимание уделяется сектору возобновляемой энергетики. Различные формы биомассы, включая древесину, энергетические культуры, отходы сельского и лесного хозяйства, водоросли и прочее, являются одними из основных доступных возобновляемых источников энергии. Биомасса считается возобновляемым источником энергии с наибольшим потенциалом для удовлетворения энергетических потребностей современного общества как для развитых, так и для развивающихся стран во всем мире [1]. Основными преимуществами данного типа топлива являются многообразие видов, широкая доступность, объемы, генерация, множество альтернативных технологий преобразования (например, сжигание, газификация и пиролиз). В зависимости от метода преобразования биомассы она может быть одновременно источником жидкого, газообразного и твердого топлива (например, жидкое моторное биотопливо, биогаз и твердые топливные пеллеты).

Биомасса может преобразовываться в энергию посредством термохимических и биохимических процессов [2]. Биохимические методы, включающие анаэробное сбраживание и ферментацию, сводятся к превращению целлюлозы и полуцеллюлозы в биотопливо на стадиях гидролиза и ферментации. В технологиях термохимического преобразования сжигание [3], газификация [4] и пиролиз [5] являются основными методами конверсии сырья в более полезную форму энергии. В настоящее время биохимические методы являются экономически затратными, а также имеют проблемы с использованием биомассы, богатой лигнином [6]. Сжигание биомассы широко применяется в коммерческих целях для производства тепла и электроэнергии. Технология коммерчески доступна и представляет минимальный риск для инвесторов. Газификация считается одним из наиболее эффективных методов преобразования биомассы в топливо. В свою очередь, технологии газификации требуют высоких инвестиционных затрат, которые значительно выше относительно традиционных способов применения ископаемых источников энергии.

Пиролиз представляет собой эндотермический процесс разложения сырья, протекающий в среде при недостатке кислорода. Пиролиз является первым этапом в процессах сжигания и газификации, за которым следует полное или частичное окисление первичных продуктов. Конечными продуктами пиролиза биомассы являются бионефть, неконденсируемые газы и богатый углеродом остаток.

В рамках данной работы представлены результаты экспериментальных исследований состава газа, образованного в процессе пиролиза биомассы. Рассматривалось влияние температуры на динамику выделения компонентов газа и их концентрации. На рисунке представлена схема экспериментального стенда, который использовался для определения состава газообразных продуктов пиролиза.

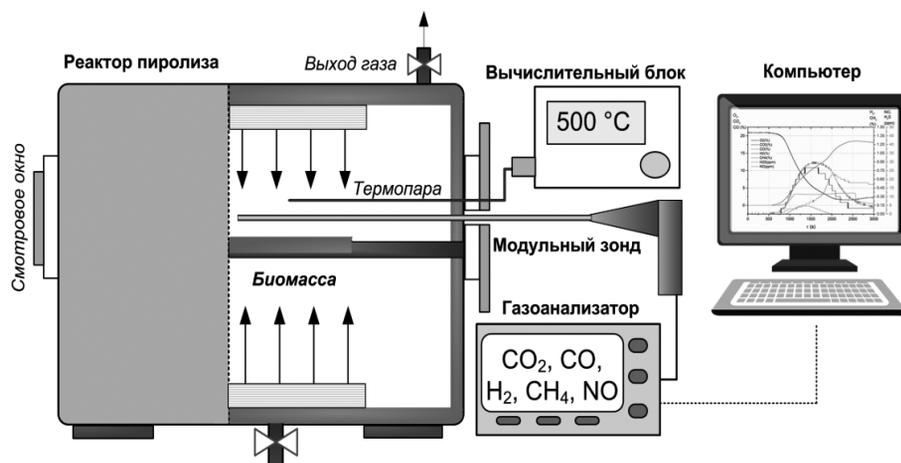


Рис. Схема экспериментального стенда

Пиролиз смеси биомассы (опилки 25%, солома 50%, листья 25%) проводился в металлическом квадратном реакторе при атмосферном давлении. Температура в реакторе варьировалась от 300 до 700 °С. Нагрев внутреннего пространства реактора осуществлялся четырьмя керамическими нагревательными панелями. Блок управления позволял регулировать мощность каждого нагревателя в диапазоне 100–1000 Вт и, соответственно, температуру в камере. Для регистрации компонентов газа применялся газоанализатор «Тест-1» («Бонэр», Новосибирск). В комплекте с газоанализатором использовались зонд, конденсатосборник, система внутренних и внешних фильтров. В газоанализаторе размещены 5 электрохимических сенсоров, 3 оптических (CO_2 , CH_4 , CO) и 1 полярографический сенсор (H_2). В рамках каждой серии опытов при идентичных условиях проводились от 3 до 5 экспериментов. Далее проводилась обработка и анализ данных. Средние по времени значения концентраций определялись методом численного интегрирования (метод трапеций). После усреднения результатов экспериментов определялись доверительные интервалы соответствующих случайных погрешностей и исключались грубые ошибки.

Исследование влияния тепловых условий на концентрации газообразных веществ, образующихся в процессе пиролиза, проводилось при температурах 300–700 °С (с шагом в 100 °С). Средние значения концентраций газов представлены в таблице.

Таблица

Средние значения концентраций газов при варьировании температуры в реакторе

Температура, °С	CO_2 , %	CO , %	NO , ppm	H_2 , %	CH_4 , %	Коксовый остаток, %
300	5,54	1,19	2,53	0,13	0,00	40,08
400	9,66	7,26	7,16	0,39	0,16	21,5
500	14,86	12,38	28,53	0,52	2,19	15,95
600	18,89	11,83	24,24	1,07	4,59	15,67
700	19,15	10,32	26,22	2,7	7,64	15,4

Согласно полученным данным, установлено, что выделяемое количество CO_2 , H_2 и CH_4 увеличивается с повышением температуры пиролиза (табл.). Наиболее масштабный рост регистрировался с температуры 500 °С. Данный эффект можно объяснить интенсификацией процесса пиролиза полукокса и разложением летучих веществ при повышении температуры. Более высокие температуры способствуют снижению выхода кокса и повышению концентраций газообразного H_2 , а также увеличению общего выхода газа. Значительное повышение температуры также эффективно сказывается на интенсивности термического разложения смол – образуется больше газообразных продуктов. В результате экспериментов установлено, что средние значения концентрации H_2 увеличились на 60–95%, CH_4 на 40–97%. При этом доля коксового остатка уменьшилась до 60%. Повышение температуры увеличивает скорость нагрева частиц топлив, что приводит к интенсификации их разложения. В результате увеличивается выход газообразных продуктов из-за выделения большего количества летучих веществ. Повышение производства H_2 обусловлено реакцией термического крекинга гудрона, которая также снижает его концентрацию [7]. Согласно принципу Ле Шателье, повышенная температура благоприятствует продук-

там эндотермических реакций и реагентам в экзотермических реакциях. Поэтому реакции эндотермического преобразования углеводов интенсифицируются с повышением температуры.

Проведенные эксперименты показали, что повышение температуры в диапазоне 300–500 °С привело к росту концентраций СО. Однако по достижении 500 °С концентрации СО значительно не изменялись. Зафиксировано снижение средних концентраций монооксида углерода в диапазоне 4–17% при росте температуры от 500 до 700 °С. Последнее может быть связано с интенсификацией реакций конверсии углерода и восстановления СО. В результате данных взаимодействий средние концентрации СО₂ возрастают с 5,54% до 19,15% (до 70%). Установленная тенденция довольно хорошо согласуется с результатами других исследователей, например [8]. Также рост температуры неблагоприятно отразился на концентрациях NO. При высоких температурах (600, 700 °С) для данного газа наблюдался резкий рост концентраций.

Установленные в проведенных экспериментах зависимости коррелируют с результатами [9], которые показали, что повышение температуры в реакторах приводило к увеличению содержания водорода и метана. В [10] сформулирован вывод о том, что температура является наиболее важным фактором в процессе пиролиза и газификации, способствует увеличению производства водорода и выхода синтез-газа.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 19-53-80019.

Список литературы

1. BP Statistical Review of World Energy 2019. London, 2019.
2. Bhaskar T., Ruan R., Park Y. K., Yang H., Chen G. Pyrolysis, combustion and gasification of biomass (PCGB-2020) // Bioresour Technol. 2020. V. 313. P. 123803.
3. Choe K. Review of Wood Biomass Cyclone Burner // Energies. 2021. V. 14. P. 4807.
4. Sikarwar V. S., Zhao M., Clough P., Yao J., Zhong X., Memon M. Z. et al. An overview of advances in biomass gasification // Energy Environ Sci. 2016. V. 9. P. 2939–77.
5. Yogalakshmi K. N., Poornima Devi T., Sivashanmugam P., Kavitha S., Yukesh Kannah R., Varjani S. et al. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review // Chemosphere. 2021. P. 131824.
6. Li H., Wang Y., Zhou N., Dai L., Deng W., Liu C. et al. Applications of calcium oxide – based catalysts in biomass pyrolysis/gasification – A review // J Clean Prod. 2021. V. 291. P. 125826.
7. Ahmad A. A., Zawawi N. A., Kasim F. H., Inayat A., Khasri A. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation // Renew Sustain Energy Rev. 2016. V. 53. P. 1333–47.
8. Mlonka-Mędrala A., Evangelopoulos P., Sieradzka M., Zajemska M., Magdziarz A. Pyrolysis of agricultural waste biomass towards production of gas fuel and high-quality char: Experimental and numerical investigations // Fuel. 2021. V. 296. P. 120611.
9. Lv P. M., Xiong Z. H., Chang J., Wu C. Z., Chen Y., Zhu J. X. An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed // Bioresour Technol. 2004. V. 95. P. 95–101.
10. Li X. T., Grace J. R., Lim C. J., Watkinson A. P., Chen H. P., Kim J. R. Biomass gasification in a circulating fluidized bed // Biomass and Bioenergy. 2004. V. 26. P. 171–93.

УДК 552.08;691.4. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.91.72.109

ВСКРЫШНЫЕ ПОРОДЫ И ОТСЕВЫ ДРОБЛЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПЕСЧАНИКОВ ВОСТОЧНОГО ДОНБАССА КАК ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

А. В. Котляр¹, Ю. В. Терёхина¹, Р. А. Яценко¹, Н. Е. Дьяченко¹

*(1 – Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия,
yuliya-2209@mail.ru)*

Восточный Донбасс является не только важным угледобывающим регионом, но занимает важное место на юге России как регион по производству щебня для различных видов строительства (рис. 1). Основой для получения щебня и бутового камня являются породы среднего и верхнего карбона, представленные песчаниками, алевролитами, аргиллитами с различной степенью литификации, а также

в гораздо меньшей мере известняками и углями. Базовыми породами для получения щебня являются выходящие на поверхность песчаники. Однако особенностью геологического строения данного региона является то, что все вышеуказанные породы представлены толщей чередующихся пород, и практически нет ни одного месторождения, которое было бы сложено только песчаниками. И если алевролиты еще рассматриваются как породы для получения щебня, то аргиллиты, как малопрочные породы, являются весьма нежелательными. Выделяют аргиллиты, относящиеся как к внешней, так и к внутренней вскрыше, т.е. залегающие между пластами песчаника с различной мощностью, и часто бывает, что объем вскрышных пород больше, чем самих песчаников (рис. 2, а). Также часто встречается тонкое переслаивание прочных песчаников и более слабых пород – тех же аргиллитов, слюдистых алевролитов и даже типичных глин (рис. 2, б).

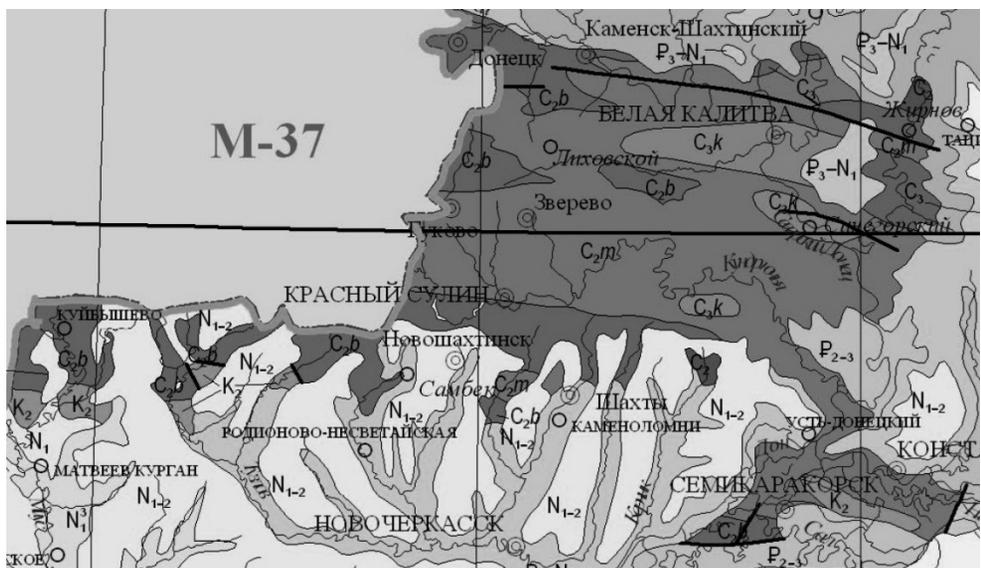


Рис. 1. Районы, где породы каменноугольного периода выходят на поверхность в Ростовской области

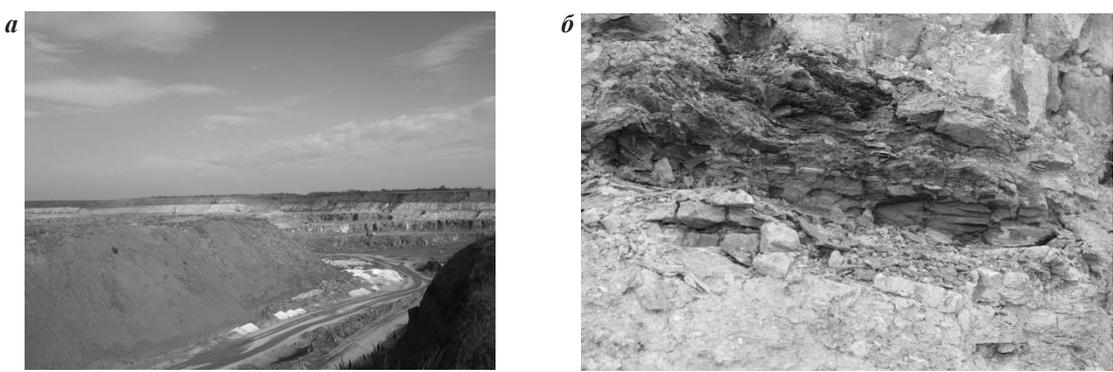


Рис. 2.

а – отвалы аргиллитов на Жирновском месторождении; б – прослой глины на Кондаковском месторождении песчаников в Ростовской области

В Донском государственном техническом университете совместно с другими организациями на протяжении последних лет активно проводятся работы по поиску и вовлечению в производство новых видов техногенного сырья для производства различных видов строительной керамики – рядового, лицевого и клинкерного кирпича, крупноформатных керамических блоков, дорожного клинкерного кирпича, клинкерной черепицы, керамического сайдинга [1–6]. На основании данных работ было выделено два типа месторождений техногенного сырья, образующихся в процессе разработки месторождений песчаника, разработана классификация по вещественному составу, назначению, определены наиболее перспективные направления использования для получения различных видов изделий стеновой керамики выделенных видов техногенного сырья, а также разработаны принципиальные технологические схемы производства.

Так, по условиям образования выделено два типа техногенных месторождений. Первый тип – это отвалы пород внешней и внутренней вскрыши, если она есть. Породы данного типа могут иметь широкий диапазон зернового состава: от пылевидной фракции до бутового камня размером кусков 150–500 мм. Вещественный состав может существенно изменяться в соответствии с фракционным составом. Кроме того, вещественный состав отвалов может изменяться в различных частях отвалов. Поэтому при разработке отвалов требуется тщательный контроль и усреднение материала. Тем не менее разработка отвалов при их правильном формировании обойдется существенно дешевле, чем поиски, разведка, ввод в эксплуатацию и содержание нового месторождения.

Второй тип месторождений – это отсеvy, образующиеся в процессе дробления песчаника с целью получения щебня и бутового камня различных фракций. Отсевы имеют более однородный фракционный состав 0–5 мм, являются маловостребованными и накапливаются на месторождениях в больших количествах. Отсевы обычно представлены малопрочными и мягкими разновидностями пород, так как в процессе дробления, перевалки и транспортировки именно они попадают в более тонкие фракции. Месторождения второго типа являются более подготовленными для промышленного освоения, поскольку они практически наполовину уже переработаны.

По вещественному составу выделено три укрупненных вида техногенных месторождений, образующихся в процессе разработки песчаников Восточного Донбасса.

Первый вид – это месторождения, представленные преимущественно песчаниками. Основными минералами данного вида являются кварц, полевые шпаты и в меньшей степени слюды, амфиболы и пироксены. Глинистые минералы, преимущественно гидрослюды, присутствуют в виде примесей – до 5%. Производство изделий стеновой керамики на основе данного вида техногенного сырья возможно только способом компрессионного формования, таким способом можно получить только мелкоштучные изделия – кирпич, как пустотелый, так и полнотелый. При необходимости производства изделий способами экструзии и мягкого формования требуется ввод пластифицирующих и связующих добавок – средне- и высокопластичных глин.

Второй вид месторождений – это месторождения, представленные преимущественно аргиллитами и аргиллитоподобными глинами. Основными минералами данного вида являются гидрослюды, слюды, выветрелые и серицитизированные полевые шпаты, кварц. Производство изделий стеновой керамики на основе данного вида месторождений возможно различными способами: экструзионным, компрессионным и способом мягкого формования. При этом номенклатура изделий может быть достаточно широкой – от обычного рядового кирпича до стенового и дорожного клинкерного кирпича низкотемпературного спекания, а также клинкерной черепицы.

Третий вид месторождений – это смешанные месторождения. Основными слагающими породами данного вида являются песчаники, алевролиты, аргиллиты и аргиллитоподобные глины, а минералами – все вышеперечисленные в различных соотношениях. В зависимости от преобладающего компонента могут выделяться подвиды. Номенклатура изделий может быть достаточно широкой, способы производства различными. Второй и третий виды месторождений по вещественному составу являются наиболее распространенными и маловостребованными для строительных и дорожных работ, в отличие от первого вида.

Исходя из технологических керамических свойств, вскрышные породы и отсеvy дробления месторождений песчаников могут классифицироваться как камневидное сырье, не размокающее или трудно размокающее в воде. Весьма положительным свойством любого камневидного сырья является его технологичность, т. е. путем изменения фракционного состава или степени измельчения можно регулировать как дообжиговые, так и обжиговые свойства в широких пределах и, соответственно, получать широкую номенклатуру изделий [1, 2, 7, 8]. Все это делает вскрышные породы и отсеvy дробления месторождений песчаников весьма перспективными для производства строительной керамики.

Список литературы

1. Котляр А. В., Талпа Б. В. Особенности аргиллитоподобных глин юга России как сырья для производства клинкерного кирпича // Актуальные проблемы наук о Земле: сборник трудов научной конференции студентов и молодых ученых с международным участием. Ростов-на-Дону, 2015. С. 51–53.

2. Талпа Б. В., Котляр А. В. Камневидные глинистые породы Восточного Донбасса – перспективное сырье для производства стеновой керамики // Актуальные проблемы наук о Земле: сборник трудов научной конференции студентов и молодых ученых с международным участием. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2015. С. 49–51.

3. Yavruyan K., Gaishun E., Teryokhina Y., Kotlyar V. The research on the sifting from processing of East Donbass refuse heap for manufacturing wall ceramics goods // MATEC Web Conf. 2018. V. 196. XXVII R-S-P Seminar, Theoretical Foundation of Civil Engineering (27RSP) (TFoCE 2018). Article Number 04055.
4. Kotlyar A. V., Lapunova K. A., Lazareva Y. V., Orlova M. E. Effect of Argillites Reduction Ratio on Ceramic Tile and Paving Clinker of Low-Temperature Sintering // Materials and Technologies in Construction and Architecture. Materials Science Forum Submitted: 2018-05-06. V. 931. P. 526–531. ISSN 1662–9752.
5. Котляр В. Д., Явруян Х. С., Гайшун Е. С., Терехина Ю. В. Комплексный подход при переработке отходов угледобычи Восточного Донбасса // Управление муниципальными отходами как важный фактор устойчивого развития мегаполиса. 2018. № 1. С. 115–118.
6. Котляр В. Д., Козлов А. В., Котляр А. В., Терехина Ю. В. Аргиллитоподобные глины юга России – перспективное сырье для производства клинкерного кирпича // Научное обозрение. 2014. № 7–3. С. 847–850.
7. Yavruyan K. S., Kotlyar V. D., Gaishun E. S. Medium-Fraction Materials for Processing of Coal-Thread Waste Drains for the Production of Wall Ceramics // Materials and Technologies in Construction and Architecture. Materials Science Forum Submitted: 2018-05-06. V. 931. P. 532–536. ISSN 1662–9752.
8. Лазарева Я. В., Котляр А. В., Орлова М. Е. Технологическая схема производства клинкерной черепицы на основе аргиллитов способом мягкого компрессионного формования // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: материалы XIII Международной научно-технической конференции молодых ученых, посвященной памяти профессора В. И. Калашникова. Пенза: ПГАСУ, 2018. С. 83–89.

УДК 621.9.044. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.50.64.110

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ В МНОГОКАНАЛЬНОМ РЕЖИМЕ

В. М. Алексеенко, А. А. Жерлицин, С. С. Кондратьев
(ИСЭ СО РАН, alexeenko@oit.hcei.tsc.ru)

Проблема разработки и внедрения мало- и безотходных технологий переработки электронного лома становится все более актуальной, что связано со стремительным ростом объемов электронных отходов [1]. Переработка электронного лома для повторного использования имеет высокий потенциал из-за высокого содержания в нем различных металлов, в том числе драгоценных [2]. В мировой практике извлечение металлов осуществляют посредством механической переработки, пирометаллургии, гидрометаллургии или сочетания этих технологий. В качестве альтернативы традиционным механическим методам переработки рассматривается электроимпульсный метод дробления, в котором рабочим инструментом является канал разряда, а процесс разрушения осуществляется в водной среде [3].

Основными параметрами, которые определяют конкурентоспособность метода, являются энергоэффективность и производительность дробления, а также степень высвобождения металла (фракционный состав продукта дробления). Энергетические затраты на электроимпульсное дробление могут быть снижены в разы за счет оптимизации параметров контура генератора и режима разряда. Так, в работе [4] показано, что для оптимизации параметров генератора с целью повышения эффективности дробления можно использовать безразмерный критерий подобия K , зависящий от параметров разряда и питающего контура [5]. В согласии с критерием подобия K лучшая эффективность в работе реализована для субмикросекундного режима разряда генератора с емкостным накопителем ~ 10 нФ при зарядном напряжении ~ 100 кВ, однако производительность процесса дробления в этом случае была не самой высокой. Производительность процесса дробления растет с увеличением уровня запасаемой энергии питающего генератора, но при этом происходит увеличение энергетических затрат. Для одновременно обеспечения низкого уровня энергетических затрат и высокой производительности процесса дробления предлагается использовать систему независимых параллельных искровых каналов, где параметры эквивалентного электрического разрядного контура каждого канала соответствуют оптимальному критерию подобия.

Целью работы является исследование возможности повышения производительности без увеличения энергетических затрат при переходе от одноканального к многоканальному режиму электроимпульсного дробления, а также сравнение фракционного состава продуктов дробления в обоих режимах.

Методы и подходы исследования. Схема разрядного контура для дробления высоковольтными электрическими импульсами в одноканальном и многоканальном режимах показана на рисунке 1. Разрушаемые образцы загружаются сверху через заземленный электрод и опираются на высоковольтный электрод. По мере дробления образец автоматически опускается под действием собственного веса. Сильноточный импульсный разряд между электродами (3) и (4) происходит вдоль поверхности. Для формирования разряда в одноканальном режиме использовался высоковольтный субмикросекундный генератор на основе емкостного накопителя $C_0 = 8$ или 15 нФ. Камера дробления для многоканального режима в общих чертах повторяет камеру для одноканального дробления, но каждый высоковольтный электрод запитывается от своего емкостного накопителя емкостью $C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = 12,5$ нФ с общим коммутатором S .

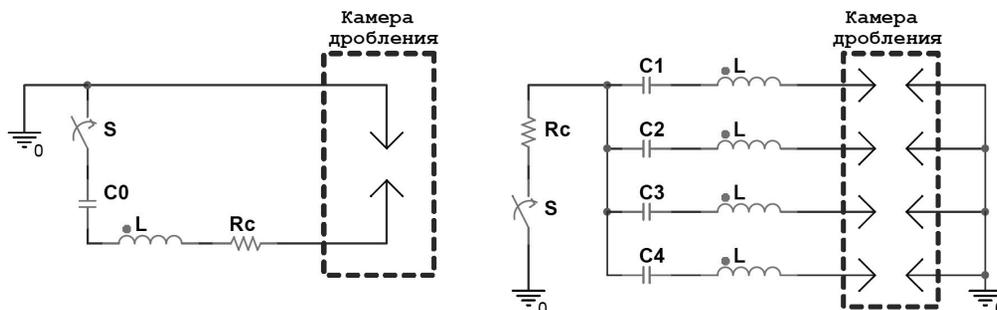


Рис. 1. Схема разрядного контура одноканального (слева) и многоканального (справа) режимов дробления

Режимы разряда, используемые для сравнительного анализа, обобщены в таблице 1. Многоканальный режим № 1 имеет суммарный энергозапас накопителей C_1-C_4 , близкий к энергозапасу накопителя C_0 в одноканальном режиме № 2 ($E_{C_1} + E_{C_2} + E_{C_3} + E_{C_4} \sim E_{C_0}$), и энергозапас накопителя каждого канала, близкий к энергозапасу накопителя C_0 в одноканальном режиме № 3 ($E_{C_1} = E_{C_2} = E_{C_3} = E_{C_4} \sim E_{C_0}$). Отметим, что критерии подобия контуров для всех вариантов также близки и составляют $K \sim 0,1$.

Таблица 1

Параметры разрядного контура.

C – емкость накопителя, U – зарядное напряжение, E – запасаемая энергия, L – индуктивность разрядного контура, R_c – сопротивление, соответствующее потерям в элементах разрядной цепи, $(L \cdot C)^{1/2}$ – характерное время колебаний разрядного тока, K – критерий подобия [4]

№	Режим	C, нФ	U, кВ	E, Дж	L, мкГн	R_c , Ω	$(L \cdot C)^{1/2}$, нс	K
1	Многоканальный	12,5×4	87	47×4	2,4	0,8	173	0,1
2	Одноканальный	15	150	169	1,5	2,6	150	0,1
3	Одноканальный	8	100	40	2,1	1,5	131	0,1

В качестве объекта разрушения использовались электронные печатные платы на основе стеклотекстолита (FR-4) с четырьмя токопроводящими медными слоями. Разрушение многослойных электронных печатных плат электрическими импульсами – одно из наиболее энергозатратных в сравнении с другими поликомпонентными материалами из-за высокой механической прочности и высокой степени содержания металла. Образцы выполнялись в виде полос размером 2×20 см² из одной печатной платы.

Количество импульсов в одном цикле дробления образца варьировалось от 800 до 2000 в зависимости от режима разряда. Частота следования импульсов составляла ~ 3 Гц. После обработки продукт дробления разделяли на фракции: +2-5 мм, +1-2, +0,5-1, +0,25-0,5 и -0,25 мм. Определялась масса и фракционное распределение продуктов разрушения. Рассчитывались удельные характеристики: удельные энергозатраты на дробление 1 г печатных плат (w), а также производительность процесса дробления, определяемая как потеря массы образца, пересчитанная на один импульс (m).

Основные результаты исследования. Экспериментально полученные удельные характеристики электроимпульсного дробления в одноканальных и многоканальном режимах обобщены в таблицах 2 и 3.

Удельные характеристики дробления

№	Режим	E , Дж	w , кДж/г	m , мг/импульс
1	Многоканальный	$47 \times 4 = 188$	14	14
2	Одноканальный	169	20	8

Таблица 3

Удельные характеристики дробления, приведенные к одному каналу

№	Режим	E , Дж	w , кДж/г	m , мг/импульс
1	Многоканальный	47	14	$14/4 = 3,5$
3	Одноканальный	40	12	3

Данные в таблице 2 показывают, что переход к многоканальному режиму позволяет как снизить удельные энергозатраты, так и увеличить производительность процесса дробления без увеличения энергозапаса питающего генератора.

Данные таблицы 3 демонстрируют, что если условия разряда в канале не меняются, то производительность дробления удастся увеличить пропорционально количеству каналов с сохранением удельных энергозатрат. Следует отметить, что фракционный состав при этом меняется. Как видно из рисунка 2, при многоканальном дроблении наблюдается смещение максимума распределения фракционного состава с +1-2 мм в область более мелкой фракции, возможно, вследствие взаимного влияния волновых процессов соседних каналов [6].

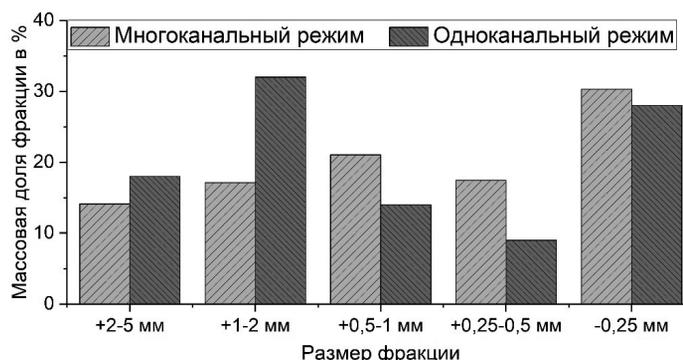


Рис. 2. Фракционный состав продуктов дробления для одноканального и многоканального режима дробления

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, в рамках научного проекта № 18-29-24079 мк.

Список литературы

1. Plankoon IMSK et al. E-waste in the international context – A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery // Waste Manag. 2018. V. 82. P. 258–75. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.018>.
2. Forti V. et al. The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. Bonn/Geneva/Rotterdam: United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR).
3. Семкин Б. В., Усов А. Ф., Курец В. И. Основы электроимпульсного разрушения материалов. КНЦ РАН. Апатиты, 1995.
4. Жерлицын А. А., Алексеенко В. М., Кумпяк Е. В., Кондратьев С. С. Электроимпульсная технология переработки поликомпонентных отходов // Труды научно-практической конференции «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург: УрО РАН, 2020. С. 506–510. ISBN 978-5-907297-48-7.
5. Кривицкий Е. В., Шамко В. В. Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев: Наук. думка, 1979. 208 с.
6. Малюшевская А. П., Малюшевский П. П. Новый способ управления электроразрядной нелинейной объемной кавитацией // Электронная обработка материалов. 2007. № 1. С. 76–81.

НЕФТЕСОРБИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МАКУЛАТУРЫ

Н. В. Ушаков, Е. В. Удоратина, А. В. Кучин

*(Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Республика Коми, Россия,
udoratina-ev@chemi.komisc.ru)*

В настоящее время приоритетными являются направления науки, связанные с решением проблем экологии, таких как рациональное использование растительных ресурсов, утилизация промышленных отходов, сохранение качества природных поверхностных вод и почвенных покровов.

Нефть и нефтепродукты являются одним из основных поллютантов окружающей среды. Поэтому большое внимание уделяется вопросам, связанным с влиянием нефтяного производства на экологическую ситуацию в различных регионах и разработкой методов ликвидации нефтяных загрязнений. Одним из самых эффективных методов удаления нефтяной пленки на воде является применение нефтесорбирующих материалов. Причем наиболее приемлемыми из соображений экономичности и экологичности являются сорбенты на основе возобновляемого растительного сырья, основным компонентом которых является лигноцеллюлоза, обладающая, благодаря своему строению, хорошими сорбционными свойствами. Лигноцеллюлоза – основа отходов целлюлозно-бумажной промышленности и твердых бытовых отходов, таких как макулатура. Преобразование макулатуры в полезные продукты (сорбционные материалы) позволяет решить, с одной стороны, проблему утилизации отходов и снижения их себестоимости, с другой стороны, проблему получения эффективных средств для борьбы с нефтеразливами.

В работе представлены новые направления переработки макулатуры, связанные с ее химической модификацией и получением нефтепоглощающих сорбентов. В качестве основы исследовались газетная, картонная макулатурные массы и макулатурная масса ОАО «Сыктывкар Тисью Групп» (отходы офисной бумаги). Компонентный состав этого сырья представлен в большей степени целлюлозой (53%, 62%, 80%) и лигнином (30%, 12% и 2%), для газетной, картонной и бумажной макулатурных масс соответственно. Содержание минеральной части составляет от 0,6 до 2%, влажность – 2–4%.

Все виды макулатурной массы были поверхностно модифицированы по разработанному в Институте химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН способу, предназначенному для получения сорбентов на основе технической целлюлозы [1]. Образцы макулатуры подвергались пропитке (60–70 °С, 1 ч) рабочими растворами (соли высших жирных кислот и комплексные соли), сушке, без использования промывки. Проведены подбор эффективных методов активации поверхности макулатуры и варьирование расходов модифицирующих реагентов. В результате обработки получена линейка сорбентов на основе газетной массы (МГ), картонной массы (МК) и бумажной массы (МБ). Изучены физико-химические свойства сорбентов, а именно максимальная сорбционная емкость нефти, воды, определенная в статических условиях и в условиях моделирования загрязненной нефтью воды, плавучесть, период плавучести в насыщенном виде (таблица).

Для выявления оптимального количества модифицирующего реагента (мыла), достаточного для достижения высоких значений по сорбции нефти и малых значений по сорбции воды, а значит, для достижения высоких значений гидрофобности, при проведении эксперимента варьировали расход реагента от 2 до 10% от массы навески основы.

Максимальная нефтеемкость сорбентов на основе макулатурной массы без дополнительного размола не превышала 5 г/г. Это объясняется тем, что в составе макулатурной массы, состоящей из вторичных (более коротких) волокон, присутствуют различные сопутствующие примеси, наполнители, целенаправленно добавляемые на стадии производства бумажно-картонной продукции или вносимые в результате эксплуатации и последующего загрязнения после отработки. Показано, что дополнительная обработка, т.е. кратковременное разволокнение на дезинтеграторе готовых сорбентов на основе газеты и картона, способствовала увеличению их максимальной нефтеемкости более чем в 2,5 раза за счет увеличения площади поверхности материалов. Однако в большей степени дополнительное разволокнение влияет на показатели нефтеемкости сорбента на основе макулатурной бумаги (увеличение значения более чем в 6 раз), что объясняется большим (до 80%) содержанием целлюлозы по сравнению с другими основами. Известно, что целлюлоза обладает развитой поверхностью, обусловленной сложным строением волокон, состоящих из элементарных волокон (фибрилл) и цепеобразных агрегатов

молекул целлюлозы (мицелл), имеющих воздушные промежутки, благодаря чему они характеризуются хорошими сорбционными свойствами.

Таблица

Характеристика сорбентов

Маркировка сорбента (расход реагента)	Максимальная сорбционная емкость, E_n , г/г	Водопоглощение, E_{H_2O} , г/г	Общая сорбционная емкость, $E_{общ}$, г/г	Плавуемость, сут.	Насыпная плотность, кг/м ³
Макулатурная газетная масса					
МГ (5)	4,7	3,3	2,7	> 14**	54,4
МГ (5)*	12,5	2,8	7,3	>14	25,3
МГ (10)	4,9	3,9	4,5	> 14	57,6
Макулатурная картонная масса					
МК (5)	3,5	1,9	1,7	>14**	59,6
МК (5)*	7,1	1,5	3,7	> 14	38,6
МК (10)	2,0	1,2	1,2	> 14	77,1
Макулатурная бумажная масса					
МБ (2)	3,8	5,1	7,2	-	-
МБ (2)*	19,3	1,1	15,0	-	-
МБ (5)	3,2	4,3	5,9	> 30	25,7
МБ (5)*	20,1	0,4	17,7	> 30	18,5
МБ (10)	3,5	2,2	4,9	-	35,2
МБ (10)*	17,2	0,4	13,2	-	26,9

Примечание. Условия обработки: расход мыла 2, 5, 10% от массы сорбента, расход квасцов в эквивалентном количестве по отношению к мылу, 60 °С, 1 ч. Для определения сорбционной емкости использована нефть $\rho = -0,863$ г/см³, $\eta = 18,63$ м²/с.

* Размол сорбента на дезинтеграторе в течение ~1 мин.

** 15~25% сорбента утонуло через 1 сут.

Химическая модификация, которой подвергалась основа сорбентов, необходима для придания им гидрофобности, т.е. уменьшения водопоглощения. Значение водопоглощения полученных сорбентов находится в пределах 0,4–5,1 г/г. В наибольшей степени поглощают воду сорбенты, полученные с наименьшим расходом гидрофобизирующего реагента, в меньшей степени – подвергнутые дезинтегрированию (табл.).

При определении емкости поглощения нефти с водной поверхности (моделирование нефтяного загрязнения воды в лабораторных условиях) в отдельных группах лучшие результаты демонстрировали сорбенты, полученные с расходом мыла 5%. Исключение составляет сорбент МБ (2), у которого значение общей сорбционной емкости выше рассматриваемых, это объясняется хорошей способностью данного образца поглощать воду (табл.). Значения общей сорбции сорбентов на основе МБ после дополнительного разволокнения достигали высоких значений (от 13 до 18 г/г). В основном все сорбенты характеризовались хорошими показателями плавуемости, сохраняя ее более 14 суток в насыщенном нефтью состоянии.

Таким образом, макулатурное сырье может успешно использоваться в качестве основы сорбентов, применяемых для сорбции нефтепродуктов с водной поверхности, не уступающих по свойствам сорбентам на основе товарной целлюлозы [2, 3]. Технология получения этих материалов отличается простотой исполнения, применением экологически безопасных компонентов, не требует высоких затрат, использования высоких температур и давления, а также дорогостоящего уникального оборудования.

Преобразование макулатуры в полезные продукты экологического назначения решило бы проблему ресурсосбережения, так как ее переработка способствует рациональному использованию лесных ресурсов, а также решает проблему уменьшения количества макулатурных отходов в густонаселенных регионах и крупных городах.

Список литературы

1. Патент РФ № 2097123. Способ получения абсорбента для очистки водных поверхностей от загрязнений нефтью, нефтепродуктами и органическими растворителями / Кучин А. В., Магий М. Ю., Демин В. А., Куковицкий Б. Ф., Давыдов В. Д. Опубл. 27.11.1997.
2. Удоратина Е. В., Кучин А. В. Растительные сорбенты // ТехНАДЗОР: информационно-консультативное издание по промышленной и экологической безопасности. 2010. № 1 (38) С. 34.
3. Ланина Т. Д., Селиванова Е. В., Донин С., Удоратина Е. В., Щербакова Т. П. Применение сорбентов из отходов лесопромышленного комплекса для очистки нефтесодержащих сточных вод // Вода Magazine. 2013. № 1 С. 42–46.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДУЦИРОВАННОЙ ФИТОЭКСТРАКЦИИ РТУТИ ИЗ ПОЧВ РАСТЕНИЕМ SINAPIS ALBA

А. Ю. Кушу, К. В. Пищаева, А. С. Макарова

(ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия, ana.kushu@yandex.ru)

В данной статье рассматривается эффективность фитоэкстракции ртути из почвы растением *Sinapis alba* с применением химических добавок. В качестве химических добавок впервые была использована моноэтаноламинная соль битиуксусной кислоты. Также были применены препараты, в основе которых содержатся гибберелловые кислоты для повышения устойчивости растений в стрессовых условиях. В ходе работы был проведен вегетационный эксперимент. В лабораторных условиях в почвогрунт, загрязнение ртутью которого превышает предельно допустимые концентрации ртути в почве в 5 раз, высаживались семена *Sinapis alba* (горчица белая), наблюдались и записывались морфометрические и физиологические показатели. По результатам эксперимента рассчитаны коэффициенты биоаккумуляции ртути, которые выражаются отношением концентрации вещества в организме к концентрации вещества в окружающей среде, а также составлены диаграммы коэффициентов биоаккумуляции ртути при загрязнении почвогрунта ртутью на уровне, превышающем предельно допустимые концентрации ртути в почве в 5 раз.

Интенсивное развитие промышленного производства и научно-техническая революция привели к высокому уровню химического загрязнения тяжелыми металлами, в частности ртутью, которое представляет важнейшую экологическую проблему. Ртуть, аккумулирующаяся в почвенном покрове, практически не подвергается биодegradации, очень медленно удаляется при выщелачивании, водной и ветровой эрозии. Некоторыми из основных источников прямого поступления ртути в почву являются неучтенные потери предприятий по выпуску хлора и каустической соды, которые поступают непосредственно в почву на территории или вблизи производственных предприятий, предприятий цветной металлургии, попадание ртути в почву при использовании сточных вод в целях орошения и при разработке месторождений ртути [1]. К примеру, на территории бывшего химического предприятия «Усольехимпром» обнаружены высокие концентрации ртути (в частности, около цеха ртутного электролиза). Не меньшую опасность представляет шламохранилище, где находится еще около 600 т ртутьсодержащих отходов. Проанализировав концентрации металлической ртути в почве, отобранной с территории «Усольехимпром», с ПДК в почве, видно, что концентрации металлической ртути превышены более чем в 100 раз. В дальнейшем наши эксперименты планируется проводить с использованием почвы с территории «Усольехимпром».

В условиях загрязнения ртуть может накапливаться в верхних горизонтах почвы, что приводит к постепенному изменению химического состава, нарушению единства геохимической среды и увеличению негативного воздействия на биоту. Огромный потенциал в целях ремедиации окружающей среды имеют растения, способные к сверхаккумуляции металлов. На основе данного свойства растений разрабатывается технология фитоэкстракции, суть которой заключается в интенсивном поглощении металлов корнями растений и их транслокации в надземные органы с последующей переработкой поглощаемой массы. Широкое распространение получила стратегия фитоэкстракции, при которой используются различные функциональные добавки [2].

Для повышения устойчивости растений в стрессовых условиях в почвогрунт добавлялись препараты «Корневин» (IAA) и «Завязь» (GA). Fe-хелат был предложен к использованию как препарат, препятствующий заражению растений хлорозом, а также железо участвует в фиксации азота, передаче энергии, обмене веществ и дыхании растений. Моноэтаноламинная соль битиуксусной кислоты (МЭБТА) способствует усилению поглощения ионов ртути растениями и повышению эффективности процесса извлечения ртути из почвы [3].

В представленной работе был проведен вегетационный опыт. В лабораторных условиях в почвогрунт, загрязненный реактивом нитрат ртути на уровне 5 ПДК, высаживались семена горчицы белой, наблюдались и записывались морфометрические и физиологические показатели. По истечении вегетационного периода растения выкапывались, взвешивалась масса растений, и оценивался их внешний вид. Высушенные растения и почвогрунт отправлялись в научно-исследовательский центр «Курчатовский институт» – ИРЕА для анализа концентраций ионов ртути в почвогрунте, корнях и побегах растений. После проведенного эксперимента растения сжигаются, а шлак захоранивается в герметичные контейнеры.

По результатам проведенного эксперимента был составлен график, показывающий рост горчицы белой при загрязнении почвогрунта ртутью на уровне, превышающем ПДК ртути в почве (2,1 мг/кг [4]) в 5 раз (рис. 1).

По графику роста растений видно, что наилучшие результаты по росту растений достигаются при добавлении МЭБТА в комплексе с гормонами («Корневин» и «Завязь»). Особенно хорошо это прослеживается в период с 19-го по 23-й день (в эти дни в растения добавлялся МЭБТА). К 30-му дню после посадки рост и развитие растений резко ухудшились. Возможно, такое явление связано с холодными погодными условиями и недостатком влаги в почвогрунте.

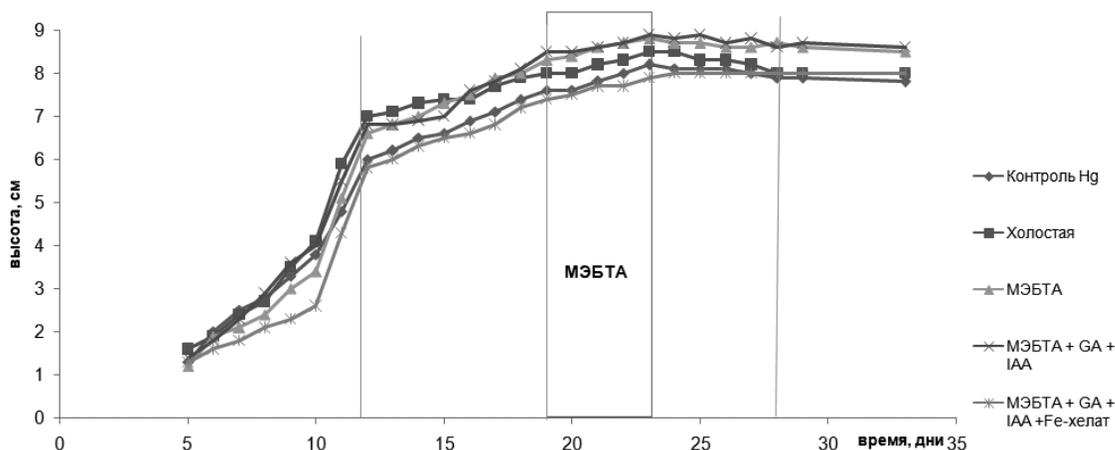


Рис. 1. График зависимости роста горчицы белой от времени

В таблице представлены сводные морфологические характеристики горчицы белой. Описан тургор побегов, их рост и листовые пластины, указаны признаки хлороза. Можно сделать вывод, что МЭБТА в комплексе с гормонами и с Fe-хелатом пагубно повлияли на растения: горчица за несколько дней резко увяла, листья пожелтели, а стебли опустились к земле и засохли.

Таблица

Морфологические характеристики горчицы белой

Препараты	Тургор побегов	Рост побегов	Признаки хлороза	Листовые пластины
Контроль Hg	средний	незначительное угнетение	нет	бледно-зеленые
Холостая	средний	значительное угнетение	нет	бледно-зеленые
МЭБТА	средний	среднее угнетение	нет	бледно-зеленые
МЭБТА + GA + IAA	средний	сильное угнетение	есть	желтые
МЭБТА + GA + IAA + Fe-хелат	средний	значительное угнетение	есть	пожелтевшие

По результатам эксперимента рассчитаны коэффициенты биоаккумуляции ртути и составлена диаграмма коэффициентов биоаккумуляции ртути при загрязнении почвогрунта ртутью на уровне, превышающем ПДК в 5 раз, представленная на рисунке 2.

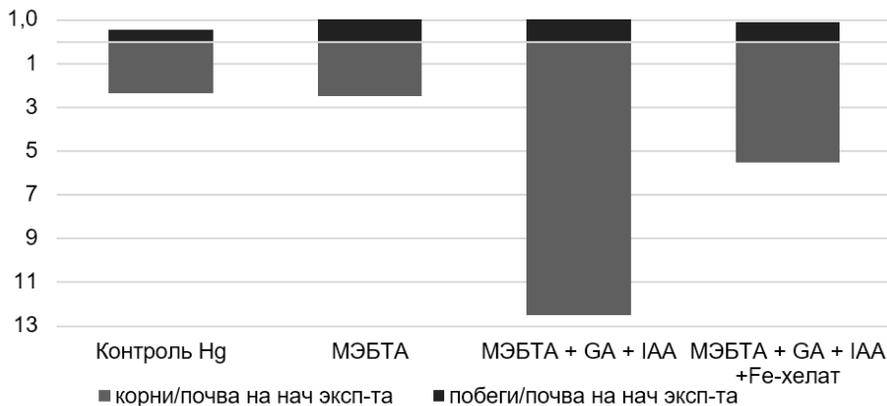


Рис. 2. Диаграмма коэффициентов биоаккумуляции ртути

Верхняя часть диаграммы представляет коэффициенты биоаккумуляции ртути в наземной части горчицы белой, а нижняя часть – в корневой части. Как видно по диаграмме, наибольший коэффициент биоаккумуляции у растений, в которые добавлялся комплекс МЭБТА с «Корневином» и «Завязью». Это означает, что процесс фитоэкстракции идет лучше при добавлении МЭБТА в комплексе с «Корневином» и «Завязью». Также был рассчитан коэффициент транслокации, показывающий отношение содержания ртути в побегах к содержанию ртути в корнях. Самый высокий коэффициент транслокации имеют растения, в горшки к которым добавлялся МЭБТА в комплексе с «Корневином» и «Завязью», он равен 53%.

Список литературы

1. Романов А. В., Игнатъева Ю. С., Морозова О. А. Ртутное загрязнение в России: проблемы и рекомендации. М., 2017. 104 с.
2. Елизарьева Е. Н., Янбаев Ю. А., Кулагин А. Ю. Особенности выбора фиторемедиационных технологий очистки почв и сточных вод от ионов тяжелых металлов // Экологические проблемы и природопользование. Удмуртия: Удмуртский университет, 2016. Т. 26. Вып. 3. С. 7–19.
3. Мальчик А. Г. Основы токсикологии. Лабораторный практикум: методические указания для выполнения лабораторных работ по курсу «Основы токсикологии» для студентов I курса направления 20.03.01 «Техносферная безопасность». Юрга: Типография ООО «Медиясфера», 2016. 14 с.
4. ГН 2.2.5.1313-03. ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

УДК 504.4.054. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.51.62.113

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЛЕЙ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

А. А. Сапрошина

(ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия, nakasap@mail.ru)

В результате разнообразной деятельности человека в водные объекты попадает большое количество тяжелых металлов (ТМ). Восстановление окружающей среды при помощи растений вызывает широкий интерес во всем мире благодаря возможностям, которые открывает технология фиторемедиации – комплекс методов очистки сточных вод, грунтов и атмосферного воздуха с использованием зеленых растений, которые позволяют удалить загрязнители. Сточные воды можно очистить от избытка металлов при помощи культивирования на водной поверхности растений – гипераккумуляторов ТМ [1].

Углеродное волокно, которое используется в качестве искусственных корней растений, помогает повысить эффективность процесса очистки водных объектов от загрязнителей. Оно состоит из связки сверхтонких нитей, которые склеены материалом на основе эпоксидной смолы. Материал в воде растворяется, и нити распускаются, занимая значительную по объему площадь [2]. Находящиеся в воде микроорганизмы оседают на большой поверхности нитей, образуя биопленку. Эта биопленка адсорбирует загрязнители, где они расщепляются микроорганизмами [3].

В представленной работе проводилась оценка эффективности использования солей $K_2OЭДФ$ на искусственных корнях для очистки водных объектов. Для этого оценивалась пригодность водного гиацинта (лат. *Eichhornia crassipes*) для целей фиторемедиации и возможность использования углеродного волокна в качестве сорбента ТМ.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являлась загрязненная тяжелыми металлами вода. Установка для проведения эксперимента представляет собой 7 контейнеров с водой контрольной и экспериментальной группы. Для создания искусственных корней использовалось углеродное волокно: длина – 20 см, масса пучка I типа – 1,6 г (m), масса пучка II типа – 3,2 г (2m). К растениям, расположенным в контейнерах №3, 5, было прикреплено по одному пучку углеродного волокна I типа, к растениям в контейнерах №4, 6, 7 – II типа.

Был приготовлен раствор с $K_2OЭДФ$: в конической колбе смешивалось 20 мл исходного раствора (массовая доля $K_2OЭДФ = 28,3\%$) и 500 мл дистиллированной воды. Для проведения эксперимента в контейнерах № 5–7 в полученном растворе в течение 2 недель производилось вымачивание искусственных корней. Растения с прикрепленным углеродным волокном были помещены в контейнеры № 2–7, в которые предварительно были добавлены различные концентрации Ni и Zn.

Таблица

Описание эксперимента

№ контейнера	Обозначение	Описание
1	КОНТР.	Контрольный – без загрязнителей, без углеродного волокна (у/в)
2	ТМ	Без у/в, с добавлением ТМ (Zn, Ni)
3	ТМ + у/в I	С у/в I типа (с массой m), с добавлением ТМ
4	ТМ + у/в II	С у/в II типа (с массой 2m), с добавлением ТМ
5	ТМ + у/в I + $K_2OЭДФ$ (с промыв.)	С у/в I типа, предварительно вымоченным в растворе $K_2OЭДФ$, перед экспериментом искусственные корни промывались водопроводной водой в течение 5 минут; с добавлением ТМ
6	ТМ + у/в II + $K_2OЭДФ$ (с промыв.)	С у/в II типа, предварительно вымоченным в растворе $K_2OЭДФ$, перед экспериментом искусственные корни промывались водопроводной водой в течение 5 минут; с добавлением ТМ
7	ТМ + у/в II + $K_2OЭДФ$ (без промыв.)	С у/в II типа, предварительно вымоченным в растворе $K_2OЭДФ$; с добавлением ТМ

Продолжительность эксперимента составляла 18 дней. Отбор проб воды производился в 1, 2, 4, 7, 9, 11, 14 и 18 день эксперимента.

Результаты и обсуждение. После окончания эксперимента было проанализировано содержание металлов (Zn, Ni) в наземной части и корнях водного гиацинта (лат. *Eichhornia crassipes*). Приведены гистограммы (рис. 1) с объединенными данными по содержанию ТМ (Zn, Ni) в контейнерах контрольной и экспериментальной группы. По полученным данным видно, что водный гиацинт (лат. *Eichhornia crassipes*) аккумулировал ТМ, которые в избытке присутствовали в воде. Высокий уровень накопления ТМ в корнях и средний уровень в побегах наблюдается в случае использования углеродного волокна в качестве искусственных корней растений. В контейнере № 2 без использования углеродного волокна происходит равномерное накопление ТМ в корнях и в побегах растений.

По результатам эксперимента рассчитана биоаккумуляция ТМ, которая выражается отношением концентрации вещества в организме к концентрации вещества в окружающей среде, а также составлены гистограммы (рис. 2). По гистограммам видно, что наибольшая биоаккумуляция наблюдается у водного гиацинта без применения $K_2OЭДФ$ на искусственных корнях растений.

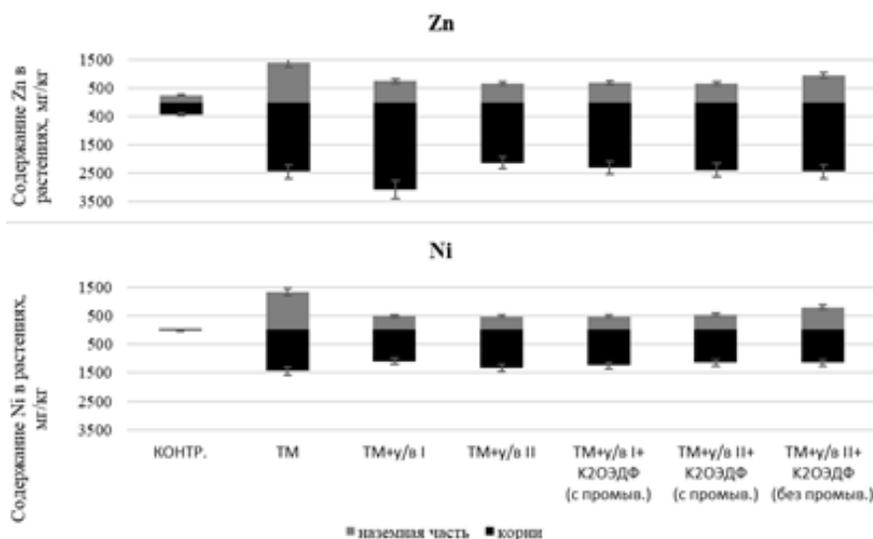


Рис. 1. Содержание тяжелых металлов (Zn, Ni) в растениях, мг/кг

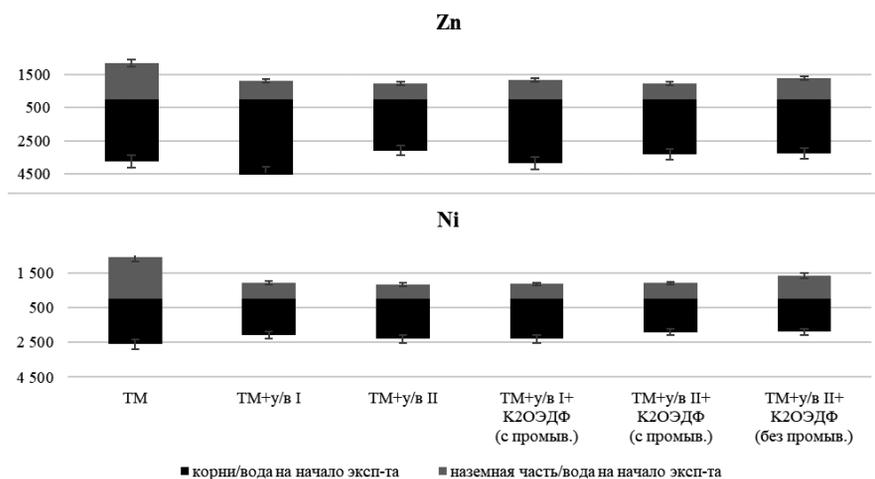


Рис. 2. Биоаккумуляция металлов (Zn, Ni) в растениях, мг/кг

На гистограммах (рис. 3) представлены данные по транслокации, коэффициент показывает отношение содержания ТМ в побегах к содержанию ТМ в корнях. Самый высокий коэффициент транслокации у растений, которые находились в контейнерах с углеродным волокном с массой 2г, предварительно вымоченным в растворе К₂ОЭДФ, а также у растений без использования углеродных волокон.

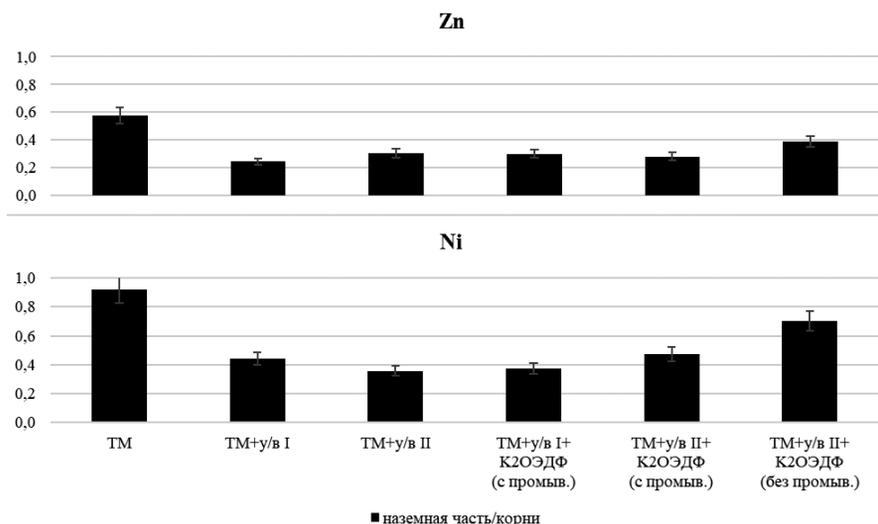


Рис. 3. Транслокация металлов (Zn, Ni) в растениях, мг/кг

Заключение. В результате эксперимента было установлено, что водный гиацинт (лат. *Eichhornia crassipes*) является эффективным растением для проведения фиторемедиации сточных вод, поскольку он обладает способностью накапливать ТМ в наземной части и корнях. Коэффициент транслокации для всех ТМ оказался <1, что указывает на иммобилизацию металлов в корнях растений.

В работе рассматривалось использование углеродного волокна в качестве носителя К₂ОЭДФ, что способствует лучшей сорбции ТМ в сточной воде. По результатам анализов можно сделать вывод, что искусственные корни эффективно сорбируют ТМ из сточной воды, следовательно, возможно использование углеродного волокна в качестве сорбента ТМ.

Список литературы

1. Титов А. Ф., Таланова В. В., Казнина Н. М., Лайдинен Г. Ф. Устойчивость растений к тяжелым металлам / [отв. ред. Н. Н. Немова]; Институт биологии КарНЦ РАН. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. С. 172.
2. Углеродные волокна MiraCarbon для очистки водоемов, рек и стоков. Описание углеродного волокна. URL: <https://ochistka.btagroup.ru> (дата обращения: 05.01.2021).
3. UNIDO, 2019. Water treatment with Carbon Fiber. URL: http://www.unido.or.jp/en/technology_db/1670 (дата обращения: 20.02.2021).

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОЛУЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТОВ ХРОМА И НИКЕЛЯ

Н. А. Быковский, Н. С. Шулаев, Л. Н. Пучкова, Н. Н. Фанакова

(ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Стерлитамак, Башкортостан, Россия, nbikovsky@list.ru)

Нанесение гальванических покрытий является одним из наиболее распространенных методов защиты изделий от коррозии. Кроме того, гальванические покрытия в значительной степени повышают износостойкость деталей, улучшают их электропроводность и другие важные свойства. Наиболее часто для этих целей на поверхность деталей наносят покрытия из хрома, никеля, меди, кадмия и других металлов [1]. В процессе отмывки изделий от электролита, используемого в гальваническом процессе, формируются сточные воды, содержащие цветные металлы, концентрация которых значительно превышает их предельно допустимые значения. Перед сбросом таких стоков в водоемы их необходимо подвергать очистке. В частности, в основе очистки сточных вод, образующихся при нанесении гальванических покрытий из хрома, лежит процесс восстановления Cr (VI) до Cr (III), а в случае никеля – осаждение его в виде гидроксида [2, 3]. Подобная организация очистки стока приводит к потере цветных металлов. В отличие от этого электродиализная переработка гальванических сточных вод позволяет не только осуществлять их очистку от вредных примесей, но и получать концентраты, пригодные для использования в гальваническом производстве. В результате происходит возврат дорогостоящих металлов в производственный цикл, т. е. решается не только экологическая, но и экономическая проблема.

Мониторинг сточных вод, образующихся при гальваническом нанесении покрытий из хрома и никеля, проведенный на ряде машиностроительных предприятий, показал, что превышение ПДК в стоках гальванических участков для хрома и никеля колеблется от 12 до 30 раз. Существуют и разовые скачки концентрации никеля, превышающие ПДК от 100 до 450 раз [4]. Очевидно, это происходит в момент слива электролита из ванны (ПДК для хрома VI в водоемах рыбохозяйственного значения составляет 0,02 мг/л, а для никеля – 0,01 мг/л) [5].

Известно, что для очистки сточных вод широко применяется их обработка в мембранных электролизерах [6–10].

В работе представлены результаты исследований, полученные при переработке сточных вод гальванических участков, содержащих хром и никель, электродиализным методом.

Для изучения процесса извлечения хрома и никеля из стоков гальванических участков использовали аппарат, схематично представленный на рисунке.

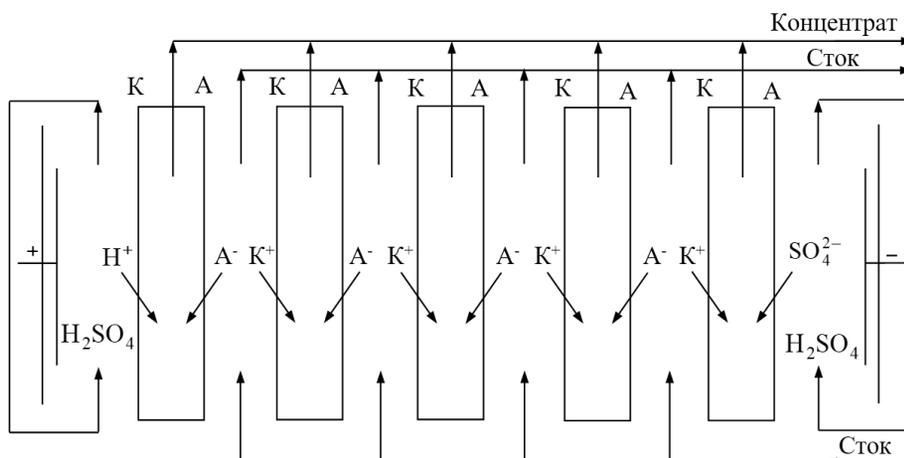


Рис. Схема электродиализного аппарата:

К – катионообменная мембрана; А – анионообменная мембрана; K⁺ – катионы; A⁻ – анионы

Электродиализатор представляет собой сборку из камер, разделенных чередующимися катионо- и анионообменными мембранами. Вся сборка находится в электрическом поле постоянного тока, созданного между электродами. Если прокачку стока через аппарат организовать так, как показано на рисунке, то катионы и анионы мигрируют через катионообменные и анионообменные мембраны соответственно и из камер обессоливания будут попадать в камеры концентрирования, где дальнейшему их направленному продвижению будут препятствовать ионообменные мембраны с противоположными обменными свойствами. Таким образом, в камерах концентрирования электродиализного аппарата будут генерироваться растворы такого же состава, что и в камерах обессоливания, только с более высокой концентрацией.

Корпусные рамки, изготовленные из полихлорвиниловых листов толщиной 2 мм, образуют камеры для прокачки стока и сбора образующегося концентрата. Для разделения камер использовали катионообменные мембраны марки МК-40 и анионообменные мембраны марки МА-40. Для турбулизации растворов и предотвращения соприкосновения мембран в каждую камеру помещали сетку просечную растянутую из каландрированного винипласта. Для стяжки всей конструкции использовали плиты из оргстекла. В них же были выполнены и электродные камеры. В качестве электродов применяли титановые пластины, покрытые окисью рутения. Распределение и сбор растворов, протекающих через аппарат, осуществляли при помощи распределительных и сборных коллекторов, выполненных в теле диализатора. Опытный электродиализатор содержал 17 камер, в восьми из которых происходило обессоливание стока, а в девяти – концентрирование извлекаемой соли. Рабочая поверхность мембран составляла 115 см².

Сточная вода прокачивалась через камеры обессоливания электродиализного аппарата. Концентрат по мере его накопления в соответствующих камерах самотеком вытекал из электродиализатора. В электродных камерах циркулировал 0,1 н раствор серной кислоты. Лабораторные исследования проводили с модельными растворами стоков, содержащих 20 мг/л и хрома, и никеля, в расчете на металл. Объем сточных вод, подвергаемых обессоливанию, во всех опытах оставался постоянным и составлял 6 л.

В таблице представлены вольтамперные характеристики электродиализных аппаратов и концентрации растворов, генерируемых в камерах обессоливания и концентрирования через 6 часов работы.

Таблица

Вольтамперные характеристики и концентрации растворов

Напряжение, В	Хром			Никель		
	Сила тока, мА	С стока, мг/л	С концен. мг/л	Сила тока, мА	С стока, мг/л	С концен. мг/л
20	34	15,9	508,0			
40	69	11,7	640,5	97	12,1	263,0
60	103	8,2	745,4	151	9,7	536,3
80	137	6,3	833,7	198	8,4	751,6
100				252	6,7	970,2

Переработка стоков гальванических производств, содержащих хром и никель, позволяет получать концентраты с содержанием до 833 мг/л хрома и до 970 мг/л никеля. При этом объем концентратов практически в 50 раз меньше объемов перерабатываемого стока. Это позволит использовать концентрат для приготовления растворов электролитов, применяемых в процессе гальваники для корректировки электролитических ванн. Концентрация хрома и никеля в сточных водах, достигнутая через 6 часов работы электродиализатора, составила 6,3 мг/л и 6,7 мг/л соответственно, что соответствует степени извлечения 68,3% и 66,5%. Объединение таких стоков со стоками других производств приводит к тому, что концентрация хрома и никеля становится ниже их ПДК. Затраты электроэнергии на процесс переработки сточных вод, содержащих хром и никель, определенные по экспериментальным результатам, составили 1,58 кВт·ч/м³ для хрома и 3,75 кВт·ч/м³ для никеля. Следует отметить, что сточные воды после их электродиализной переработки могут использоваться для процесса отмывки деталей после нанесения на них покрытий.

Таким образом, переработка сточных вод гальванического производства электродиализным способом позволяет не только производить их очистку от цветных металлов без использования реагентов, но и получать концентраты этих металлов, пригодные для использования при корректировке электролитов, а очищенный сток может применяться в процессе отмывки деталей после гальваники.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24041.

Список литературы

1. Прикладная электрохимия / Н. П. Федотьев, А. Ф. Алабышев, А. П. Ротинян и др.; под ред. А. Г. Морачевского. Л.: Химия, 1967. 600 с.
2. Guillard D., Lewis Alison E. Осаждение никеля в реакторе с псевдооживленным слоем с использованием карбонатов// Ind. and Eng. Chem. Res. 2001. № 23. P. 5564–5569.
3. Пат. 19829827 Германия, МКИ С 02 F 1/62. Способ очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов / Gohlke Ulrich, Stegmann Steffi (Германия). № 19829827.7. Заявл. 03.07.98; опубл. 05.01.2000.
4. Пучкова Л. Н. Мониторинг сточных вод, содержащих сульфиды, хром и никель, и разработка методов их очистки: дис. ... канд. техн. наук. Уфа: УГНТУ, 2006. 161 с.
5. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и в воде / Г. П. Беспямятнов, К. К. Богушевская, А. В. Беспямятнова и др.; под ред. Ю. А. Кротова. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1975. 456 с.
6. Tongwen X. and Weihua Y. Industrial recovery of mixed acid (HF+HNO₃) from the titanium spent leaching by diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes // Journal of Membrane Science. 2003. V. 220. P. 89–95.
7. Formanoir C., Suard M., Dendievel R., Martin G. and Goden S. Improving the mechanical efficiency of electron beam melted titanium lattice structures by chemical etching // Additive Manufacturing. 2016. V. 11. P. 71–76.
8. Liu Z., Tsai I.-L., Thompson G. E., Liu H. and Donatus U. Chemical etching behavior of bromine-methanol electrolyte // Materials Chemistry and Physics. 2015. V. 160. P. 329–336.
9. Marin E., Diamanti M. V., Boffelli M., Sendoh M., Pedferri M., Mazinani A., Moscatelli M., Curto B., Zhu W., Pezzotti G. and Chiesa R. Effect of etching on the composition and structure of anodic spark deposition film on titanium // Materials & Design. 2016. V. 108. P. 77–85.
10. Муллабаев И. М., Быковский Н. А., Кантор Е. А. Электрохимическая обработка раствора аминохлоргидрата этилендиамина в четырехкамерном непроточном мембранном электролизере // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17, № 5. С. 153–154.

УДК 628.337. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.96.37.115

ЭЛЕКТРОФЛОТОМЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЖИДКИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ Ti И Sc

*А. В. Колесников, А. М. Гайдукова, В. А. Бродский, Т. В. Давыдова, А. В. Перфильева
(Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия,
avkolesnikov@muctr.ru)*

В РФ увеличивается применение различных соединений титана и его сплавов для производства машиностроительной продукции. Возросшая потребность в металле и легирующих добавках, в том числе скандия, определяет экономическую целесообразность их получения из низкоконцентрированных источников. Выделение титана и скандия из таких источников, в том числе из отходов производства, определяет важное прикладное значение предлагаемой работы. Интерес к переработке бедного сырья с концентрацией компонентов до 1 г/л возрастает. Для этих систем при их переработке актуальными являются методы извлечения, основанные на электрофлотомембранных принципах, которые прошли опытно-промышленные испытания при очистке сточных вод гальванохимических производств и показали свою энергоресурсоэффективность и экологическую безопасность.

Выполняемое исследование направлено на создание фундаментальных основ энергоресурсоэффективной технологии переработки низкоконцентрированных сырьевых ресурсов, в том числе жидких отходов производств, содержащих ценные элементы, с целью их извлечения для дальнейшей переработки в готовый продукт.

Установлены оптимальные условия проведения электрофлотационного (ЭФ) процесса, при которых степень извлечения составляет 95–99%, время процесса до 10 минут, снижены затраты электроэнергии, что в конечном итоге делает конкурентоспособной электрофлотационную технологию извлечения дисперсной фазы TiO₂ из водных растворов из низкоконцентрированных жидких техногенных отходов. Это позволяет создать энергоресурсоэффективные электрофлотомембранные технологии извлечения соединений титана, скандия, а также других ценных элементов из низкоконцентрированных техногенных отходов [1].

Проведены лабораторные исследования процесса извлечения соединений титана (IV) и скандия (III) из водных растворов электролитов, установлена высокая эффективность ЭФ-процесса извлечения дисперсной фазы $\text{Sc}(\text{OH})_3$ из водных растворов NaCl , NaNO_3 , при оптимальном значении $\text{pH} = 7 \pm 0,5$ и максимальной концентрации дисперсной фазы не более 500 мг/л. Добавление флокулянтов и ПАВ не требуется.

Показано, что в растворах Na_2SO_4 , Na_2CO_3 эффективность ЭФ-процесса снижается до 90% в присутствии сульфата и до 56% в присутствии карбоната. Основная причина изменения заряда дисперсной фазы (ζ -потенциал имеет более отрицательное значение). Добавление анионного ПАВ (NaDDS) увеличивает степень извлечения до 90–98% за счет гидрофобизации поверхности осадка $\text{Sc}(\text{OH})_3$. ЭФ-извлечение порошка Sc_2O_3 протекает менее эффективно, степень извлечения 40–55% в растворе NaCl , Na_2SO_4 . Добавление катионного ПАВ интенсифицирует процесс, степень извлечения достигает 82% (в присутствии СептаПАВ). Установлено, что эффективность ЭФ-процесса для $\text{Sc}(\text{OH})_3$ значительно выше, чем для $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Степень извлечения $\text{Sc}(\text{OH})_3$ – 98%, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 60%, $\text{La}(\text{OH})_3$ – 56%, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – 40% [2, 3].

Исследован электрофлотационный процесс селективного разделения гидроксида металла ($\text{Ce}(\text{IV})$, $\text{Ti}(\text{IV})$), формирующий гидроксиды при $\text{pH} = 3-5$, и металлов $\text{Me}(\text{III})$, которые находятся в ионном виде в растворах электролитов и не извлекаются в виде осадка.

Основной подход к повышению селективности процесса – повысить эффективность извлечения дисперсной фазы за счет применения флокулянтов и ПАВ и снизить соосаждение $\text{Me}(\text{III})$ и сорбцию гидроксида $\text{Me}(\text{IV})$ в осадках.

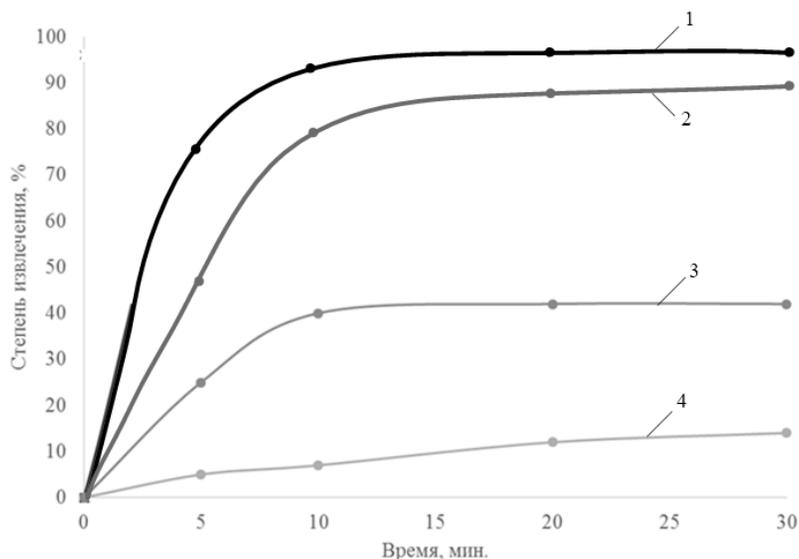


Рис. Кинетика ЭФ-процесса извлечения гидроксида $\text{Ti}(\text{IV})$ и ионов металлов $\text{Me}(\text{III})$:
 1 – извлечение $\text{Me}(\text{OH})_4$ + ПАВ; 2 – извлечение $\text{Me}(\text{OH})_4$ + ПАВ (флокулянт); 3 – извлечение $\text{Me}(\text{III})$;
 4 – извлечение $\text{Me}(\text{III})$ + ПАВ (флокулянт); условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л; $c \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1$ г/л;
 $c \text{ПАВ} = 10$ мг/л; $c \text{флокулянт} = 1$ мг/л; $\text{pH} = 5$

В таблице представлены данные по селективному разделению гидроксида титана $\text{Ti}(\text{OH})_4$ и ионов металлов Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} и Ce^{3+} в растворе хлорида натрия при $\text{pH} = 3,0$.

Таблица

Селективное извлечение гидроксида титана из двухкомпонентных систем

ПАВ (а) NaDDS	Степень извлечения, α , %		К
	Ti (IV)	Me (III)	
Ti-Ce	73	3	87
Ti-La	66	7	38
Ti-Y	58	5	19
Ti-Sc	89	11	74

Условия эксперимента: $\text{pH} = 3$; $c \text{Ti}^{4+} = 100$ мг/л; $c \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+} = 50$ мг/л; $c \text{ПАВ} = 5$ мг/л; $J_v = 0,4$ А/л; $c \text{NaCl} = 1$ г/л

Высокий коэффициент разделения наблюдается для систем Ti(IV) – Sc(III) $K = 74$ и Ti(IV) – Ce(III) $K = 87$ в присутствии ПАВ NaDDS и ПЭО-1500, которые повышают эффективность извлечения дисперсной фазы Ti(OH)₄ за счет гидрофобизации поверхности дисперсной фазы.

В ходе выполнения работы были поданы заявки на патент на изобретение:

1. Заявка № 2020134580 РФ. Способ извлечения высокодисперсного гидроксида титана (IV) из водных растворов / Колесников В. А., Колесников А. В., Перфильева А. В., Давыдкова Т. В., Бродский В. А. Заявл. 2020-10-21.

2. Заявка № 2020134581 РФ. Способ извлечения диоксида титана (IV) из водных растворов / Колесников В. А., Колесников А. В., Перфильева А. В., Давыдкова Т. В. Заявл. 2020-10-21.

Разработанные способы позволяют расширить диапазоны исходных концентраций гидроксида титана (IV) до 10–300 мг/л, диоксида титана (IV) до 10–200 мг/л, при повышении степени извлечения до 98–99%.

Высокая энергоресурсоэффективность создаваемой технологии основана на использовании поверхностно-активных веществ различной природы, введение в раствор которых способствует сокращению продолжительности процесса и повышению степени извлечения соединений. Предлагаемое авторами совмещение процессов электрофлотации с процессом электрокоррекции pH позволяет существенно сократить расход реагентов (кислоты и щелочи), необходимых для образования малорастворимых соединений извлекаемых металлов. Созданы фундаментальные основы для селективного разделения соединений титана и скандия методом электрофлотации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24010.

Список литературы

1. Анализ физико-химической эффективности электрофлотационного процесса извлечения продуктов гидролиза четыреххлористого титана из техногенных стоков / В. П. Мешалкин, А. В. Колесников, Д. С. Савельев, В. А. Колесников, А. Ю. Белозерский, И. И. Меньшова, Д. В. Масляникова, О. В. Сычева // Доклады Академии наук. Т. 486, № 6. С. 680–684. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524866680-684>.

2. Electroflotation extraction of titanium oxide and nitride powders from aqueous solutions / A. V. Kolesnikov, V. S. Kasyanov, T. V. Davydkova, V. A. Kolesnikov // Glass and Ceramics. 2020. Vol. 77, № 5–6. P. 205–211.

3. Physicochemical properties of oxide coatings based on ruthenium, titanium, and rare-earth elements doped with carbon nano-materials / M. K. Isaev, L. A. Goncharova, Y. I. Kapustin, A. V. Kolesnikov // Glass and Ceramics. 2020. Vol. 77, № 3–4. P. 81–86.

УДК 546.289. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.23.85.116

ОБ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ГЕРМАНИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

И. Н. Танутров, М. Н. Свиридова

(Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН),

г. Екатеринбург, Россия, intan38@live.ru)

В России используется нетрадиционная минерально-сырьевая база для производства германия. Если в мире германий добывается попутно при переработке свинцово-цинковых руд, то в России все промышленные запасы германия сосредоточены в бурогольных месторождениях. Наиболее высокая степень обогащения германием при переработке бурых углей (20–30 крат) достигается при слоевом сжигании. При этом основная масса минеральной составляющей угля остается в шлаке, а соединения германия переходят в газовую фазу и улавливаются при грубой и тонкой очистке в составе летучей золы.

Для производства германия из продуктов сжигания углей применяется технология восстановительно-сульфидирующей плавки, внедренная с участием ИМЕТ УрО РАН [1]. Продуктом процесса являются

ся возгоны, получаемые при очистке технологических газов. Из возгонов путем измельчения и усреднения получают германиевый концентрат. Качество последнего регламентируется техническими условиями [2]. Переработка концентратов в России сосредоточена на ООО «Германий и приложения» и АО «Германий».

Концентрат подвергается солянокислому разложению в присутствии серной кислоты и хлора при 110–125 °С с отгонкой GeCl_4 в газовую фазу, конденсацией и очисткой полученного жидкого тетрахлорида [2, 3]. По окончании цикла отгонки раствор нейтрализуется добавкой извести. В итоге образуется гипсогидратный кек, который является отходом процесса (ОХГК) и складывается в отвале.

Одним из условий получения высококачественных продуктов из германия на последующих стадиях производства является чистота промежуточных продуктов, поэтому полученный технический тетрахлорид германия передается на очистку, включающую стадии: сернокислотной дистилляции с целью очистить тетрахлорид от примесей органического характера и механических включений; жидкостной экстракции как предварительной стадии очистки от примесных элементов, главным образом от мышьяка; ректификации – глубокой очистки от мышьяка и других примесей. Ректификат передается на гидролиз для производства диоксида и металлического германия либо на стадии термохимической очистки и дистилляции для получения тетрахлорида особой чистоты для получения оптического волокна [4].

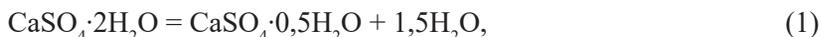
В завершении процесса солянокислотного разложения концентрата часть германия (от 1 до 10%) остается в гипсогидратном кеке в виде нерастворимых и сорбированных соединений, что снижает извлечение у поставщика концентрата, но может рассматриваться как резерв для дополнительного получения германия у потребителя. При полном цикле переработки первичного сырья извлечение германия из ОХГК позволит повысить сквозное извлечение. В обоих случаях представляется целесообразным разработать технологию ОХГК.

В предыдущих работах авторов [5, 6] экспериментально изучены физико-химические свойства ОХГК двух отечественных предприятий. Основными компонентами ОХГК являются: полугидрат сульфата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и гипохлорит $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кальция. Влажность образцов составила 30–60%. Содержание германия в образцах обоих предприятий находится в пределах 0,20–0,27%, что указывает на целесообразность доизвлечения.

Подробное изучение ОХГК, получаемых АО «Германий», показало, что гранулометрический состав характеризуется высокой дисперсностью. При среднем диаметре 12 мкм все размеры частиц находятся в области 0,5–15 мкм. Высокая дисперсность отражается и в удельной поверхности, которая составляет 23,7 м²/г. Термографическим исследованием установлено, что нагрев образца сопровождается удалением свободной влаги и двумя эндотермическими эффектами дегидратации при 110 и 145–168 °С полугидрата сульфата кальция и гипохлорита с соответствующими потерями массы 13,1 и 12,9%.

Физико-химические особенности ОХГК обусловили значительные сложности для разработки технологии утилизации. Предполагая, что часть германия в концентрате представляет собой соединения или твердые растворы с диоксидом кремния, не вскрываемые селективно в растворах $\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$ [3], для доизвлечения германия следует искать другие методы. На наш взгляд, следует обратить внимание на высокотемпературную обработку с концентрированием германия в возгонах [1]. При этом требуется специальная подготовка исходных материалов, заключающаяся во введении в них углеродистого восстановителя для образования и отгонки моносульфида германия, а также их окускования для снижения механического уноса с газами.

Из данных термогравиметрического анализа [5] следует, что при нагревании образца ОХГК до температуры выше 170 °С в нем протекает реакция дегидратации гипса с образованием полуводного гидрата и безводного гипохлорита:



При последующем увлажнении с добавкой углерода обеспечивается получение окускованных материалов в виде окатышей и брикетов, содержащих необходимое количество углерода и серы, с показателями прочности [6], достаточными для последующей утилизации с доизвлечением германия способом восстановительно-сульфидирующей плавки.

Опробование технологии проводили в лабораторных, а проверку – в опытно-промышленных условиях. В переработку была отобрана проба ОХГК АО «Германий», содержащая (% на сухую массу): 0,26 Ge; 3,90 Fe; 4,16 Zn; 0,56 Pb; 0,25 Cu; 0,05 Co; 0,07 Ni; 1,15 Mn; 18,93 Ca; 1,91 Mg; 27,29 SO_4^{2-} ; 1,38 Cl^- с влажностью 51,2%. Из пробы путем сушки и окомкования были приготовлены окатыши с до-

бавкой кокса. При плавке окатышей в лабораторных условиях содержание германия в жидких продуктах (шлаке и сплаве) находилось в пределах 45–200 г/т, что соответствовало степени отгонки в газовую фазу в пределах 75–85%. На основании исследований было рекомендовано проведение процесса сушки и прокалики при 170–250 °С и плавки – при 1300–1400 °С с добавкой кремнеземистого флюса в виде гранулированного шлака от плавки рядового германийсодержащего сырья, до основности (отношения содержаний суммы оксидов кальция и магния к оксиду кремния), равной 0,5–0,6, при содержаниях в окатышах серы (4–6%) и углерода (6–8%).

Целью испытаний была проверка разработанной ранее технологии окускования [6] и плавки в опытно-промышленных условиях. Проверку вели на оборудовании, включающем камерную печь для сушки и прокалики, смеситель для введения в окатыши бурого угля, барабанный окомкователь, руднотермическую электропечь, системы водной грануляции жидких продуктов плавки, газоочистку в рукавных фильтрах.

В результате технического анализа бурого угля были получены следующие данные (% на сухую массу): углерод – 65,3; кислород – 10,2; водород – 3,6; азот – 0,8; сера – 2,2, летучие 23,5; зола – 20,6. Влажность угля – 12,5%. Гранулированный шлак содержал (% на сухую массу): 2,19 Fe; 14,65 CaO; 46,33 SiO₂; 11,14 MgO; 19,65 Al₂O₃; 1,32 K₂O; 0,78 Na₂O; 1,09 S. Порядок работы был следующим. Отходы из мягких контейнеров выгружали на бетонную площадку и подвергали разборке с выделением мусора (20%), попавшего в отвал ОХГК.

Испытания включали: подготовку и опробование компонентов шихты; сушку и прокалику отходов в камерной печи; измельчение и усреднение шихты в процессе помола до крупности минус 0,2 мм; опробование, взвешивание и выгрузку шихты из мельницы в контейнер; загрузку измельченной шихты в окомкователь; выгрузку окатышей в контейнер, транспортировку в бункер запаса шихты для выдержки; выгрузку упрочненных окатышей в контейнер, взвешивание и выгрузку контейнера в расходный бункер электропечи; плавку шихты до набора ванны 500 мм; выпуск расплава, выгрузку возгонов рукавных фильтров, газоходов, циклона, взвешивание и опробование продуктов плавки.

На основании анализов определили состав шихты по сухой массе, %: отходы – 55–60; бурый уголь – 10–12; шлак – 30–33. Готовую шихту подавали в мельницу с получением материала, содержащего 100% фракции минус 0,2 мм. Измельченную шихту окомковывали в барабанном окомкователе с получением окатышей влажностью 25–30%, которые выгружали в контейнер и выдерживали в нем до подачи на плавку не менее 8 часов. При составлении шихты, ее измельчении, транспортировке шихты до и после измельчения, при увлажнении и окомковании, транспортировке окатышей были обеспечены минимальные потери материалов [6]. Подвергались контролю масса и влажность исходных материалов, масса и влажность окатышей после окомкования и перед подачей на плавку.

Плавку вели в руднотермической трехэлектродной печи закрытого типа. Технические данные печи: мощность – 0,5 МВА, напряжение на электродах – 110 В, максимальная сила тока на электродах – 1,8 кА, плотность тока – 3,7 А/см², диаметр электрода – 150 мм, диаметр распара – 693 мм, диаметр ванны – 1680 мм, высота плавильного пространства – 1290 мм, глубина ванны расплава – 450–500 мм, охлаждение кожуха – водяной кессон, охлаждение свода – воздушное, свод шамотный с шестью отверстиями: три – для электродов, одно – смотровой люк, центральное – для течи шихтового загрузочного питателя, одно – для газохода, футеровка ванны пода на уровень расплава – из графитированных блоков. Подачу окатышей осуществляли равномерно по мере расплавления. Уровень шихты на поверхности расплава составлял 100–150 мм, токовая нагрузка 1200–1700 А, разрежение под сводом печи 0,5–1,5 мм вод. ст. При электроплавке на период проведения испытаний масса шихтовых материалов измерялась взвешиванием раз в смену, состав шихты – по мере загрузки, масса окатышей – от выгрузки, массы шлака и королька – от выпуска, масса возгонов рукавных фильтров, циклона и газоходов – от выгрузки. Запыленность в газоходе после рукавных фильтров измеряли один раз в сутки. Химический анализ осуществляли: в отходах Fe, CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂, S и влажность; в окатышах один раз в сутки Ge и влажность; в шлаке электропечи и корольке при выпуске Fe, Ge; в возгонах рукавных фильтров и газоходов при выгрузке Ge_{раств.}, S_{сульфид.}, As.

В результате испытаний установлено, что выход продуктов электроплавки составил (% от сухой массы окатышей): шлака – 56; сплава – 10; возгонов рукавных фильтров – 1,6; пылей газоходов – 2,5. Состав продуктов плавки приведен в таблице.

Режимные показатели плавки:

- общее количество газов после фильтров, тыс. нм³/т окатышей – 38;
- средневзвешенная запыленность газов после фильтров, мг/нм³–15;

- расход электроэнергии, кВт·ч/т влажных окатышей – 3820;
- расход электродов, кг/т влажных окатышей – 12;
- производительность электропечи по влажным окатышам, т/сут – 1,6.

Таблица

Химический состав продуктов плавки

Наименование материала	Содержание, %								
	Ge	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	As	Zn	Pb
Шлак	0,047	26,73	0,92	35,01	11,5	1,79	0,05	0,43	0,12
Пыли газоходов	0,70	2,52	1,25	10,35	1,23	0,52	0,52	10,13	25,45
Возгоны рукавных фильтров	1,2	2,01	0,59	6,16	0,72	0,20	3,1	20,24	39,46

На основании результатов испытаний установлено следующее:

- содержания германия и мышьяка в возгонах рукавных фильтров соответствуют требованиям ТУ на бедные германиевые концентраты;
- прямое извлечение германия из ОХГК в возгоны рукавных фильтров составляет 70%;
- потери германия со шлаком и сплавом составили 18%, с оборотными пылями газоходов – 2,5%, проскок германия через рукавные фильтры из-за присутствия хлора – 9,5%.

Список литературы

1. Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Научное обоснование, разработка и внедрение пирометаллургической технологии получения германиевых концентратов // Цветные металлы. 2014. №2 (854). С. 71–75.
2. Концентрат германиевый. ТУ 1774-003-95961127-2008.
3. Андреев В. М., Кузнецов А. С., Петров Г. И., Шигина Л. Н. Производство германия. М.: Металлургия, 1969. 93 с.
4. Шпирт М. Я. Физико-химические и технологические принципы производства соединений германия. Апатиты: Изд. Кольского научного центра, РАН. 2006. 286 с.
5. Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Свойства отходов химической переработки германиевых концентратов // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 58, №6. С. 104–109.
6. Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Подготовка отходов химической переработки германиевых концентратов к утилизации // Бутлеровские сообщения. 2020. Т. 63, №8. С. 73–79.

УДК 669.712. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.10.57.117

НОВЫЙ ЩЕЛОЧНОЙ МЕТОД ИЗВЛЕЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ИЗ ЗОЛЫ УНОСА ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

А. А. Шопперт¹, И. В. Логинова¹, Д. В. Валеев²

(1 – ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, a.a.shoppert@urfu.ru, i.v.loginova@urfu.ru;

2 – ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского», Москва, Россия, dmvaleev@yandex.ru)

Одним из потенциальных источников глинозема и мезопористого кремнезема являются отходы угольных тепловых электростанций, известные как зола уноса. Исследования по извлечению глинозема из золы уноса зачастую сосредоточены на предварительном обескремнивании, однако эффективность щелочного обескремнивания оказывается достаточно низкой из-за образования при одновременном присутствии кремния и алюминия в щелочном растворе гидроалюмосиликата натрия – Na₆[Al₆Si₆O₂₄]·Na₂X (ГАСН), где X – это анионы различных кислот. В результате образования ГАСН в твердый остаток переходит значительная часть растворенного кремнезема, содержание щелочи в остатке доходит до 12%. Задачей данного исследования являлось извлечение из предварительно обескремненной золы уноса глинозема без образования ГАСН с использованием атмосферного выщелачи-

вания при высоком отношении Ж:Т и концентрации щелочного раствора. Экспериментальные данные были проанализированы с использованием метода машинного обучения искусственной нейронной сети (ANN) и модели сжимающегося ядра (SCM).

По результатам предыдущего исследования [1] выявлено, что исходная зола содержит большое количество аморфного алюмосиликата с высоким содержанием легкорастворимого оксида алюминия. Извлечение этого глинозема в щелочных условиях одновременно с кремнеземом при низком Ж:Т (<15) приводит к образованию ГАСН. Однако было обнаружено, что при определенных условиях ($T > 110\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C(\text{Na}_2\text{O}) > 300\text{ г/л}$; отношение Ж:Т > 15 и продолжительности выщелачивания до 75 мин) появляется возможность провести полное удаление аморфных алюмосиликатов. Степень извлечения Si и Al при данных условиях превышает 88% и 45% соответственно. В этих условиях в твердом остатке наблюдается очень низкое содержание Na_2O (0,65 масс. %), что указывает на отсутствие образования ГАСН.

Вследствие щелочного обескремнивания золы уноса в условиях, препятствующих образованию ГАСН, в обескремненной золе с использованием электронного микроскопа обнаруживаются в основном только частицы муллита с игольчатой структурой (рис. 1). Данные частицы обладают высокой пористостью $25\text{ см}^3/\text{г}$ и удельной площадью поверхности $16\text{ м}^2/\text{г}$, а следовательно, высокой реакционной способностью.

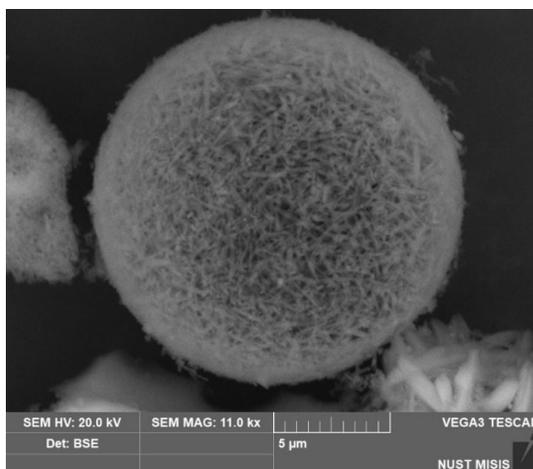


Рис. 1. Микрофотография частиц муллита с игольчатой структурой.

Химический состав различных фракций обескремненной золы приведен в таблице 1. По содержанию глинозема она приближается к бокситам, используемым в промышленности России. Однако содержание кремнезема в 10 раз превышает высококачественные бокситы, которые используются для получения глинозема по способу Байера [2]. Поэтому были проведены исследования по выщелачиванию обескремненной золы в условиях, препятствующих образованию ГАСН. Основными варьируемыми параметрами являлись температура, продолжительность, концентрация раствора по каустической щелочи. Полученные данные были обработаны с использованием метода машинного обучения искусственной нейронной сети (ANN). На рисунке 2 показаны полученные в результате обработки данных поверхности отклика. Коэффициент корреляции экспериментальных данных с полученной моделью $R^2 = 0,999$ (рис. 3).

Таблица 1

Химический состав различных фракций обескремненной золы уноса

Фракция	Основные компоненты, масс. %									
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	Na_2O	K_2O	LOI	C
– 50 мкм	33,44	47,58	2,98	8,65	1,96	0,59	0,63	0,15	4,01	3,29
+50–71 мкм	33,51	47,70	2,97	8,45	1,85	0,57	0,62	0,17	4,10	3,75
+71 мкм	34,51	46,10	2,97	6,39	1,50	0,46	1,18	0,18	6,51	5,05

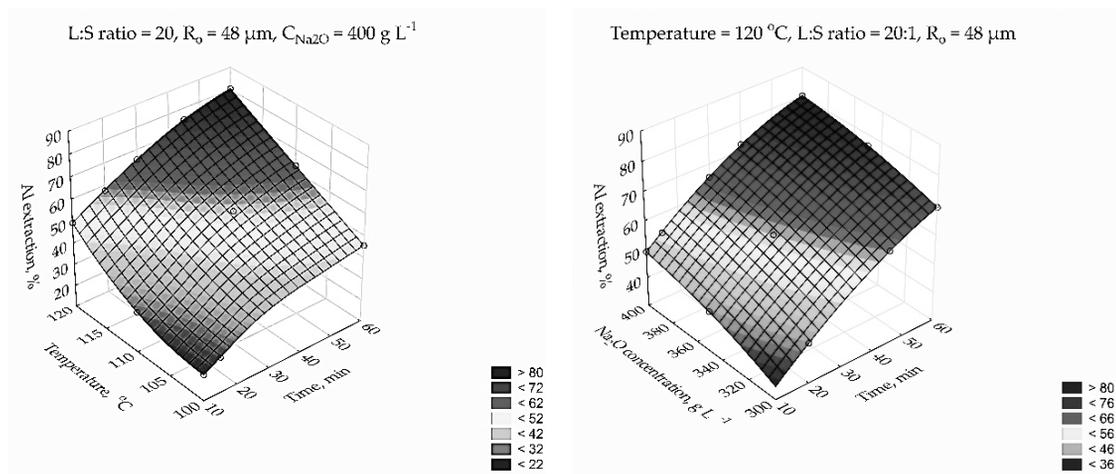


Рис. 2. Поверхности отклика ANN модели извлечения алюминия из обескремненной золы

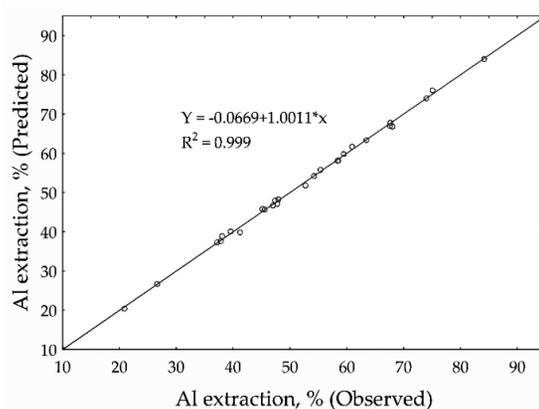


Рис. 3. Коэффициент корреляции экспериментальных данных и полученной ANN модели

Согласно полученным данным, температура и продолжительность обработки оказывают наибольшее влияние на извлечение алюминия из обескремненной золы. Повышение температуры со 100 до 120 °C позволяет увеличить степень извлечения алюминия за 1 ч с 46 до 84%, что указывает на кинетический режим протекания процесса. Использование модели сжимающегося ядра [3] показало, что при низких температурах процесс лимитируется химической реакцией, однако при 120 °C лимитирующей стадией становится диффузия через слой продукта реакции.

Для определения продукта реакции, который может лимитировать процесс выщелачивания, и определения, с какими минералами связан невыщелоченный алюминий, было проведено исследование методом СЭМ-ЭДС твердого остатка после выщелачивания обескремненной золы при $T = 120\text{ °C}$, $\tau = 60\text{ мин}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 400\text{ г/л}$ (рис. 4).

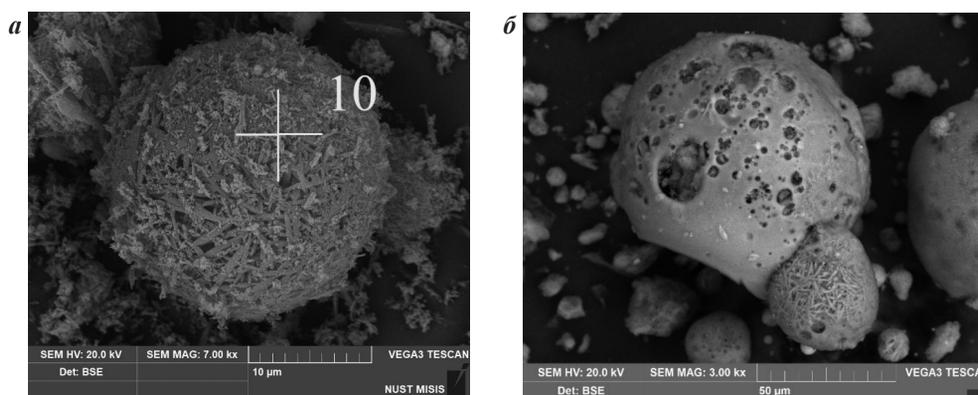


Рис. 4. Микрофотография (СЭМ) частицы твердого остатка от выщелачивания обескремненной золы при увеличении $\times 7000$ (а) и частиц, инкапсулированных в сфере, при увеличении $\times 3000$ (б)

Элементный состав (масс. %) спектра 10, указанного на рис. 4, а

O	Si	Al	Ca	Fe	Ti	Mg
28,4	2,2	6,6	1,7	56,7	2,0	1,1

Согласно результатам электронной микроскопии, в твердом остатке после выщелачивания в основном обнаруживаются сферические частицы с магнетитом на поверхности (рис. 4, а). Частицы покрыты обломками игольчатых частиц муллита. Также возможно, что алюминий инкапсулирован внутри этих частиц (рис. 4, б), что подтверждают результаты спектрального микроанализа (табл. 2).

Список литературы

1. Shoppert A. Complete Extraction of Amorphous Aluminosilicate from Coal Fly Ash by Alkali Leaching under Atmospheric Pressure / A. Shoppert, D. Valeev, I. Loginova, L. Chaikin // *Metals*. 2020. V. 10. P. 1684.
2. Smith P. The processing of high silica bauxites – Review of existing and potential processes // *Hydrometallurgy*. 2009. V. 98. P. 162–176.
3. Levenspiel O. *Chemical reaction engineering*. 3rd ed. New York: Wiley, 1999. 660 p.

УДК 669.213.3. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.47.81.118

ИССЛЕДОВАНИЕ ВСКРЫТИЯ АРСЕНОПИРИТА ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОБЖИГЕ В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

Н. О. Звонцов, Д. А. Рогожников

*(ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург, Россия, zvontsovno@mail.ru)*

В настоящее время немало внимания уделяется техногенным материалам – отходам, образующимся на разных стадиях технологических процессов в современной промышленности, как с точки зрения вторичного сырья для переработки, так и с точки зрения минимизации вредного воздействия на экологию окружающей природы. В сфере металлургии к таким материалам в основном относятся шлаки, пыль и отходящие газы, выбрасываемые в атмосферу. Среди них отдельное место занимают отходящие газы, которые несут в себе неизбежный вред от загрязнения атмосферы, даже несмотря на несколько ступеней их очистки. На предприятиях цветной металлургии образуется значительное количество отходящих газов, содержащих оксиды серы, азота, фтора, хлора, мышьяка, сероводород. Обезвреживание этих газов перед выбросом в атмосферу необходимо с позиций комплексного использования сырья и защиты атмосферы от загрязнения. Наиболее эффективным средством борьбы с газообразными выбросами является их очистка. Однако, как показывает практика, значительные сокращения выбросов могут быть достигнуты непосредственно в технологических процессах [1–2]. В статье рассматривается исследуемый процесс переработки упорных арсенопиритовых концентратов при помощи низкотемпературного обжига в инертной атмосфере, позволяющий минимизировать попадание мышьяка в газовую фазу и, как следствие, снизить негативное влияние отходящих газов на экологическую ситуацию в данной области металлургии.

Мышьяк является одним из основных компонентов исследуемого сырья и находится в форме арсенопирита (FeAsS), который, в свою очередь, содержит в себе упорное золото, сокрытое в субмикроскопическом виде внутри арсенопирита [3–4]. Переработка сырья, содержащего упорное золото, в настоящее время также представляет большой интерес, поскольку сырьевая база легкоизвлекаемого золота все больше иссякает с каждым годом [5–6].

Одним из эффективных способов переработки данного типа сырья является обжиг. Однако для достижения нужного показателя извлечения золота обжиг часто проводят в две стадии, что существенно увеличивает капитальные и эксплуатационные расходы. Кроме того, немалых вложений стоит обезвреживание и утилизация побочных продуктов, содержащих мышьяк, сурьму и другие примеси [7–8].

Рассматриваемый способ низкотемпературного обжига в инертной атмосфере позволяет частично решить данную проблему.

Обжиг проводится при низких температурах относительно традиционного окислительного обжига – в диапазоне 200–400 °С. Главной целью процесса является диссоциация содержащих мышьяк высших сульфидов, таких как арсенопирит, и минимизация процессов образования летучих соединений мышьяка. При таком процессе мышьяк практически не попадает в печные газы и не требует дополнительных мер по его улавливанию и нейтрализации.

Основными реакциями, представляющими интерес при низкотемпературном обжиге, являются:



В качестве подтверждения термодинамической вероятности протекания реакций (1–3) при заданных температурах ниже приведены значения изменения энергии Гиббса и логарифмов констант равновесия, рассчитанные для диапазона температур 200–300 °С (табл. 1, 2).

Таблица 1

Расчеты изменения энергии Гиббса, кДж/моль, для реакций 1–3

Т, °С	Номер реакции, ΔG, кДж/моль		
	1	2	3
200	–127,284	–304,246	–403,198
250	–133,336	–278,963	–370,487
300	–139,543	–253,934	–338,076

Таблица 2

Расчеты логарифмов констант равновесия для реакций 1–3

Т, °С	Номер реакции, lnK _p		
	1	2	3
200	14,053	33,591	33,565
250	13,314	27,856	28,444
300	12,718	23,144	24,217

Исходя из рассчитанных данных, приведенных в таблице 2, можно сделать вывод, что более вероятно протекание реакций 2 и 3 при меньших температурах рассматриваемого диапазона, так как их константы равновесия в данном случае максимальны.

В качестве исследуемого материала представлен полиметаллический сульфидный концентрат, полученный в ходе обогащения руды Акжальского месторождения (п. Акжал, Карагандинский р-н, республика Казахстан). Химический состав представлен в таблице 3.

Таблица 3

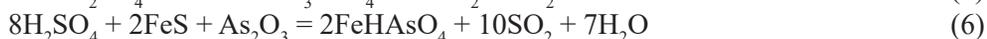
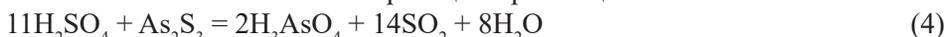
Химический состав концентрата «Акжал», % масс.

Cu	Fe	Zn	Pb	Al	As	Ca	S	Si	Au, г/т	Ag, г/т
0,98	19,38	0,80	0,49	3,60	7,54	1,30	12,80	18,50	32,8	38,0

Опыт проводился в лабораторной трубчатой электропечи FRH 70/520/1250 при температуре 250 °С в атмосфере N₂ (99,996%) в течение 2 часов под вытяжкой. Азот подавался в печь из газового баллона объемом 10 л. При помощи редуктора и ротаметра азот поступал в печь при давлении 1–2 бар с расходом ~96 л/ч.

По результатам проведенного эксперимента потеря массы между исходным концентратом и конечным огарком составила порядка 1% от массы концентрата. Это позволяет сделать вывод, что во время обжига мышьяк не переходит в газовую фазу, что не требует дополнительных мер по очистке и нейтрализации отходящих газов. Данный результат косвенно подтверждает, что метод низкотемпературного обжига является перспективным не только с точки зрения снижения затрат на утилизацию мышьяксодержащих соединений, но также с точки зрения снижения негативного воздействия на атмосферу.

Дальнейшее отделение мышьяка от основной массы ценных компонентов исследуется на примере выщелачивания в серной кислоте. Основные химические реакции при выщелачивании:



В качестве подтверждения термодинамической вероятности протекания реакций (4–6) при заданных температурах ниже приведены значения изменения энергии Гиббса и логарифмов констант равновесия, рассчитанные для диапазона температур 30–80 °С (табл. 4, 5).

Таблица 4

Расчеты изменения энергии Гиббса, кДж/моль, для реакций 4–6

Т, °С	Номер реакции, ΔG, кДж/моль		
	4	5	6
30	37,388	18,405	-4,128
50	-12,591	-20,929	-10,650
80	-86,823	-79,277	-20,202

Таблица 5

Расчеты логарифмов констант равновесия для реакций 4–6

Т, °С	Номер реакции, lnK _p		
	4	5	6
30	-6,443	-3,172	2,976
50	2,035	3,383	7,204
80	12,843	11,727	12,503

Исходя из рассчитанных в таблицах 4 и 5 данных, можно сделать вывод, что более вероятно протекание реакций 4–6 при температурах от 50 °С, так как их константы равновесия в данном случае максимальны.

Опыт проводился при следующих параметрах: температура – 70 °С; изначальный объем раствора H₂SO₄ – 600 мл; pH – 0,8; время – 30 мин; число оборотов – 400. Для поддержания pH в диапазоне 0,7–0,9 в раствор регулярно добавлялось по 1 мл H₂SO₄.

При предварительном анализе полученного раствора на атомно-абсорбционном спектрометре AnalyticJenna novAA было обнаружено, что мышьяк перешел в раствор в незначительной степени (менее 5% от массы As в огарке).

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что метод низкотемпературного обжига может рассматриваться как перспективный не только с точки зрения снижения затрат на утилизацию мышьяксодержащих соединений, но также с точки зрения улучшения экологической ситуации, неизменно связанной с переработкой мышьяксодержащего сырья.

Дальнейшую переработку полученного кека выщелачивания планируется вести цианированием для извлечения вскрывшихся частиц благородных металлов из сульфидной матрицы арсенопирита. В настоящий момент исследования продолжаются.

Список литературы

1. Набойченко С. С. Процессы и аппараты цветной металлургии: учеб. пособие для студентов / С. С. Набойченко, Н. Г. Агеев, В. П. Жуков и др. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2015. 700 с.
2. Карелов С. В. Очистка выбросов в атмосферу предприятий цветной металлургии: уч. пособие / С. В. Карелов, В. Л. Советкин, С. В. Мамяченков. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 1999. 106 с.
3. Rogozhnikov D. A. et al. Kinetics and mechanism of arsenopyrite leaching in nitric acid solutions in the presence of pyrite and Fe(III) ions // Hydrometallurgy. 2021. V. 199. P. 105525.
4. Rogozhnikov D. A. et al. Leaching kinetics of sulfides from refractory gold concentrates by nitric acid // Metals. 2019. V. 9. P. 465.
5. Колмогорцев Б. В. Проблемы переработки бедных и упорных золотосодержащих руд / Б. В. Колмогорцев, А. А. Вареничев // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. №2. С. 204–218.
6. Корюкин Б. М. Состояние обогащения золотосодержащих руд Урала / Б. М. Корюкин, В. А. Бочаров, В. А. Чантурия // Симпозиум «Неделя горняка – 98». Семинар 3. М.: МГТУ, 1998. 4 с.
7. Захаров Б. А. Золото: упорные руды: научное издание / Б. А. Захаров, М. А. Меретуков. М.: Руда и металлы, 2013. 452 с.
8. Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: в 2 т. Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. 775 с.

ОСОБЕННОСТИ ЗАВИСИМОСТИ ХОЛОДНОЙ ПРОЧНОСТИ АГЛОМЕРАТОВ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ПОКАЗАТЕЛЯ ОСНОВНОСТИ

А. С. Калинин

(НИТУ «МИСус», г. Москва, *artemijkalinin@yandex.ru*)

Технико-экономические показатели современной доменной плавки предъявляют высокие требования к прочности окучкованного железорудного сырья, обеспечивающей интенсификацию доменной плавки. Увеличение доли окатышей в доменной шихте поставило во главу угла вопрос производства высококачественного агломерата в широком диапазоне основности. Однако получение из сложной по составу железорудной шихты окучкованного продукта высоких металлургических свойств путем агломерации является сложной и многофакторной задачей. Качество готовой продукции зависит от целого ряда технологических параметров, качества руды и концентрата, показателя основности. Это подтверждает актуальность представленного ниже исследования.

Изучению явления «провала» холодной прочности агломерата в определенном интервале основности уделялось большое внимание с начала становления агломерации – составной части черной металлургии как науки.

Формированию принципов существования интервала критической прочности агломерата уделено большое внимание в трудах Е. Ф. Вегмана.

На рисунке 1 отражено влияние основности на прочность агломерата (выход фракции >10 мм после барабанного испытания) [1].

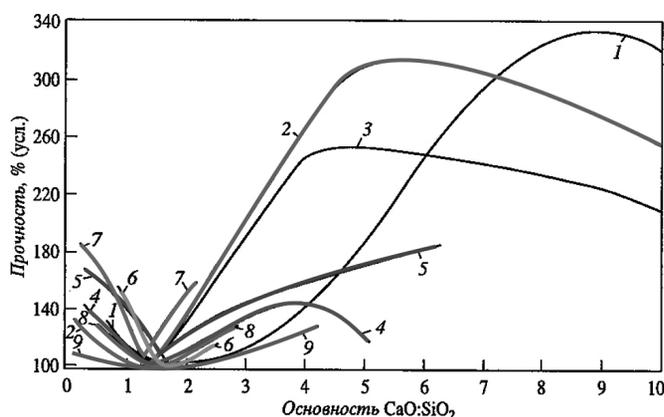


Рис. 1. Влияние основности агломерата на его прочность в зависимости от сырья: 1–3 – тонкоизмельченный концентрат (богатый, средний и бедный железом); 4 – смесь руд; 5 – смесь тонкого концентрата и пылеватых руд; 6 – магнетитовая руда; 7 – гематитовая руда; 8, 9 – смесь руд

Исследователи говорят, что прочность спека начинает резко снижаться с основности 0,4–0,5, при которой в структуре агломерата появляется Ca_2SiO_4 . Минимальная прочность агломерата соответствует основности 1,3–1,5. Дальнейшее увеличение основности приводит к появлению Ca_3SiO_5 , не подверженного полиморфным превращениям. Уменьшается количество хрупкого стекла, появляется новая прочная связка – ферриты кальция; структура агломерата (внутри блоков) становится более однородной. Все это способствует повышению прочности агломерата. Таким образом, высокоосновный агломерат (железофлюс) оказывается таким же прочным, как неоснованный агломерат.

Более поздние исследования направления минералообразования связок – носителей прочности агломерата были выполнены для условий ММК, результаты которых представлены на рисунке 2.

Для технологических и шихтовых условий ММК интервал критической прочности имеет границы основности 1,4–1,8, минимум прочности приходится на основность 1,6.

В составе низкооснованных агломератов носителями прочности являются высокожелезистые оливины CaFeSiO_4 , образовавшиеся при охлаждении железосиликатного расплава, в составе которого

направление минералообразования определяется двухвалентным железом. Высокожелезистые оливиновые связи – продукт кристаллизации железосиликатного расплава при низком окислительном потенциале газовой фазы в зонах горения твердого топлива.

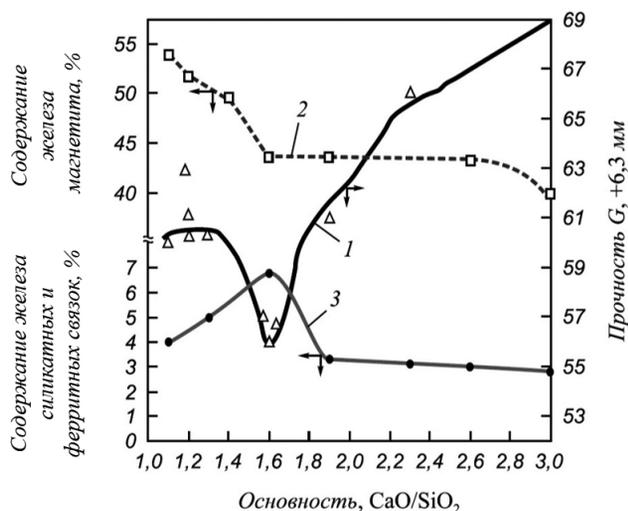


Рис. 2. Зависимости прочности агломератов ММК (1) от основности при изменении содержания железа магнетита (2) и содержания железа силикатных и ферритных связей (3)

Кроме того, внимание исследователей было привлечено к довольно специфичному агломерату ЧерМК, в составе шихты которого присутствовали магнетитовые концентраты двух типов руд: осадочных железистых кварцитов Оленегорского и магматических руд Ковдорского месторождения.

Влияние основности на состав и свойства агломерата, полученного при спекании смеси железных руд с магнетитом гомогенного и гетерогенного строения, осуществляется благодаря процессу силикаобразования, проходящему последовательно в два этапа. При низкой основности 1,2–1,6 образуется высокожелезистая оливиновая связка. В интервале основности 1,6–2,2 – мелилитовая, безжелезистая Ca₂(Mg, Al)(Si, Al)₂O₇. Ферритная связка появляется при основности выше 2,2. Образуется высококальциевый феррит Ca₂Fe₂O₅ (рис. 3).

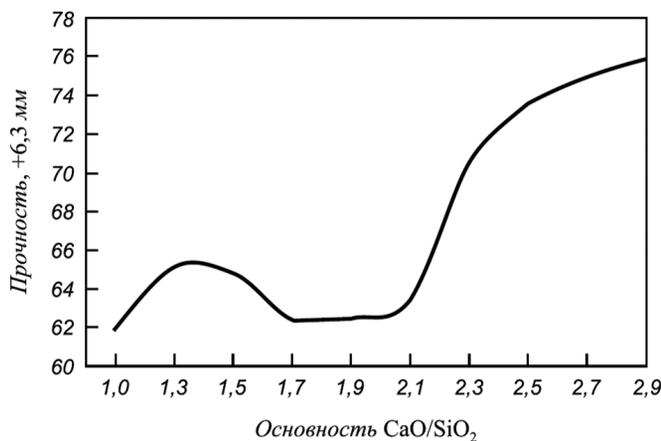


Рис. 3. Схема изменения холодной прочности в агломератах 1,0–3,0

Отдельное изучение офлюсованных агломератов, состоящих на 100% из ковдорского концентрата, позволило показать эволюцию минерального состава, а также построить график зависимости прочности от основности (рис. 4).

Высокоофлюсованные агломераты из концентрата железных руд Ковдорского месторождения, представляющие собой четырехфазную минеральную систему, на самом деле являются двухфазной композицией магнетита с алюмосиликоферритной связкой, обеспечивающей этим агломератам высокие показатели прочности [4].

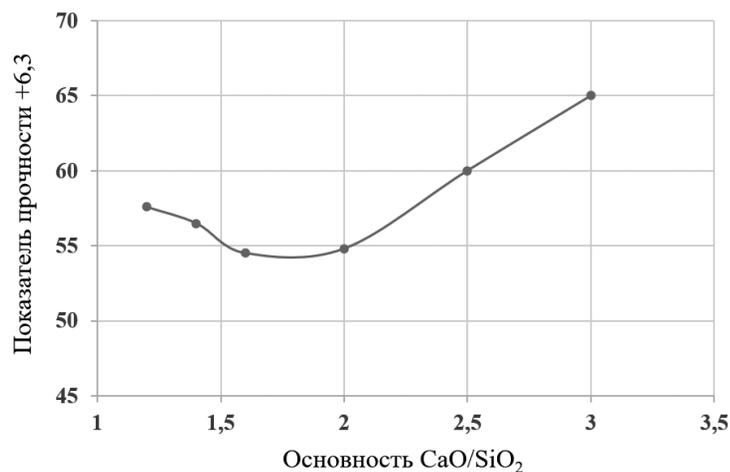


Рис. 4. График изменения холодной прочности

Ранее выполненные исследования доказывали и показывали наличие интервала критической прочности для агломерационных шихт разного состава. Наличие его объяснено достаточно подробно с точки зрения минералогического состава фаз. Тем не менее целостная картина формирования условий существования интервала критической прочности отсутствовала. Гипотеза формирования заключается в следующем: вид кривой зависимости прочности от основности определяется общим уровнем массовой доли SiO₂ в агломерате. Прочие компоненты могут сдвигать минимум прочности вправо или влево относительно «теоретически чистой связки».

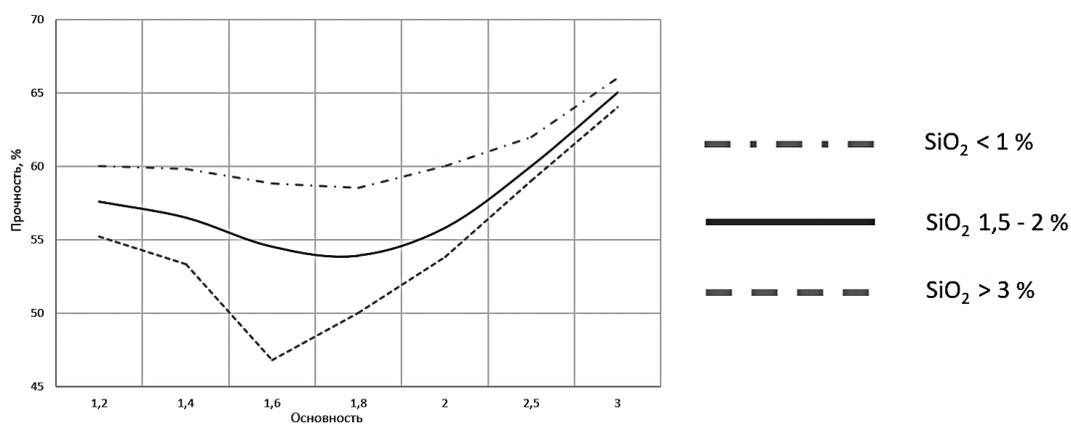


Рис. 5. Схема зависимости прочности от основности при разном уровне SiO₂ в агломерате

Дальнейшие исследования следует направить на уточнение значимых диапазонов изменения массовой доли SiO₂ в агломерате на конфигурацию зависимости прочности от основности агломерата и уточнение влияния других компонентов. В перспективе это позволило бы прогнозировать качество агломерата при любой компоновке шихтовых материалов.

Список литературы

1. Вегман Е. Ф., Жеребин Б. Н., Похвистнев А. Н., Юсфин Ю. С. и др. *Металлургия чугуна*. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 774 с.
2. Малышева Т. Я., Павлов Р. М., Мансурова Н. Р., Деткова Т. В. Влияние природного рудообразования на минеральный состав и холодную прочность офлюсованных железорудных агломератов // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2015. № 58 (3). С. 180–185. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-3-180-185>.
3. Деткова Т. В., Малышева Т. Я., Павлов Р. М. Исследование агломератов череповецкого металлургического комбината ОАО «Северсталь» в интервале основности 1,0–3,0 // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2013. № 56 (7). С. 3–8. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2013-7-3-8>.
4. Малышева Т. Я., Писарев С. А., Калинин А. С., Макавецкас А. Р., Фищенко Ю. Ю. Эволюция минерального состава офлюсованных агломератов из концентрата железных руд Ковдорского месторождения // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2019. № 62 (7). С. 578–580. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-7-578-580>.

СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ БЕЗРЕАГЕНТНОЙ ОЧИСТКИ КИСЛЫХ РУДНИЧНЫХ ВОД

Б. Б. Зобнин¹, Д. С. Шокуров², О. А. Королев³

(1 – УГГУ, г. Екатеринбург, Россия, zobninbb@mail.ru; 2 – ООО «iDenser», г. Екатеринбург, Россия, idenser@gmail.com; 3 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, 9030821087@mail.ru)

Работа направлена на создание мобильного технологического комплекса очистки в поточном режиме кислых рудничных вод (КРВ). КРВ богаты редкоземельными элементами (РЗЭ). Процесс извлечения РЗЭ из КРВ требует организации и создания нового оборудования и разработки специальной технологии, в том числе экспрессного метода определения содержания РЗЭ в твердофазных образцах без разрушения их реальной структуры. В развитие опубликованного ранее способа очистки кислых шахтных вод [1] нами предложена техническая реализация, обеспечивающая высокую эксплуатационную надежность за счет применения кавитационного воздействия на сточные воды. Кавитация способствует интенсификации разрушения коллоидных структур и переводу большей части воды в несвязанное состояние. Гидродинамическая кавитация является наиболее простым и надежным способом эффективного воздействия на растворенные в воде элементы и позволяет обработать большой объем жидких отходов с наименьшими материальными затратами. Эта технология основана на парадигме минимизации эколого-экономических рисков закрытия медно-цинковых колчеданных шахт [2]. Задача решается прежде всего для природно-технологических комплексов, образованных действующими и выведенными на «мокрую» консервацию угольными и медно-цинковыми колчеданными шахтами. Разработанный подход к построению технологии очистки КРВ позволяет осуществить масштабирование полученных результатов на макрообъекты.

Предлагаемая технология относится к классу АОП (Advance Oxidation Processes), проводимых в жидкостях при использовании термодинамически неравновесного состояния жидкой среды. В настоящее время на горных предприятиях используется метод нейтрализации кислых вод известковым молоком (раствором), который как у нас в стране, так и за рубежом является наиболее распространенным методом очистки больших объемов сточных вод. Осаждение металлов, находящихся в шахтной воде, происходит в виде гидроксидов в отстойниках и на дне искусственных прудов. Этот метод не обеспечивает необходимой степени извлечения из сточных вод токсичных компонентов. Как правило, ионы тяжелых металлов обладают достаточно высокой реакционной способностью и в сточной воде образуют устойчивые высокотоксичные соединения.

Исследование физической модели очистки кислых рудничных вод выполнено на стенде, разработанном нашим коллективом в технопарке «Академический» при ИМЕТ УрО РАН в апреле-августе 2021 года. В состав стенда (рис. 1) входят: бак с шахтной водой объемом 200 л, последовательность двух статических кавитаторов (первый из которых с эжекцией воздуха), оснащенных насосами марки Grundfos, прибор «Термит», лабораторный гидроциклон, приемный бак, поисковый магнит. Воздух всасывается в кавитатор за счет разрежения, создаваемого по оси потока жидкости при прохождении ее через кавитатор. Процесс кавитации визуально наблюдается в диоптре, установленном после первого кавитатора.

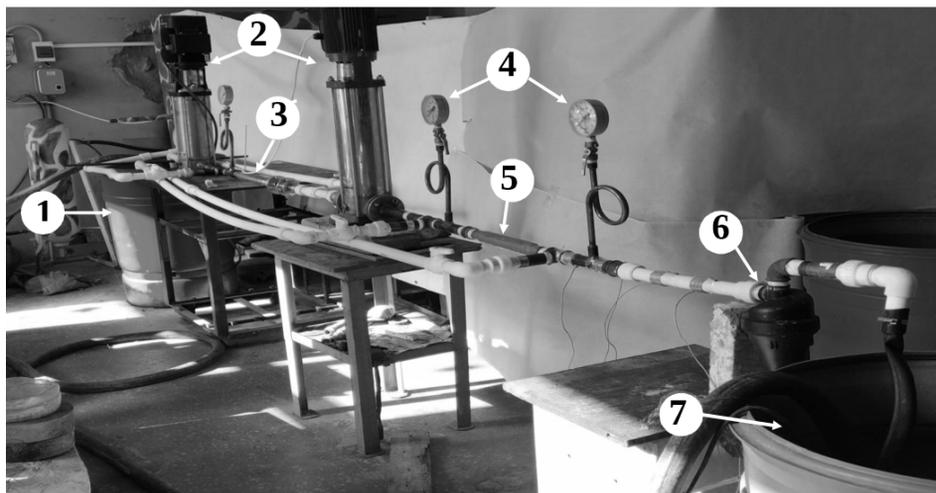


Рис. 1. Лабораторный стенд:

1 – бак с шахтной водой; 2 – насосы; 3 – первый кавитатор, 4 – манометры; 5 – второй кавитатор; 6 – лабораторный гидроциклон; 7 – приемный бак

Полученный после кавитации осадок, представляющий собой наноразмерные оксиды металлов, имеет пористую структуру гидрогеля и сорбирует на своей поверхности ионы тяжелых металлов. Осадок выделяется в лабораторном гидроциклоне (пески). Из осадка механически выделяется черная проба (ферриты). Из выделенной черной пробы поисковым магнитом выделяется магнитная фракция.

В качестве примера в таблице приведены результаты экспериментов, полученные различными методами: рентгенофазовым анализом (РФА) на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-2» и атомно-эмиссионном спектрометре Spectro Blue. Как следует из данных, приведенных в таблице, при кавитационной обработке с очень большой скоростью происходит окисление двухвалентного железа, содержащегося в шахтной воде, под действием пероксида водорода как редокс-агента, образующегося в процессе кавитации. Водородный показатель после кавитационной обработки воды возрос с 2,5 до 3,6. Из оригинальной шахтной воды с помощью кавитации извлекаются соединения железа, меди и цинка.

Таблица

Содержания элементов в осадке после кавитационной обработки

Определяемый элемент	Оригинальная вода Левихи, мг/дм ³	Вода Левихи после кавитатора, мг/дм ³	Вода Левихи после кавитатора с известью, мг/дм ³	ПДК для водных объектов рыбохозяйственного значения, мг/дм ³	Осадок из шахтной воды, мг/л	Осадок после двух кавитаторов, мг/л	Магнитная фракция в осадке после двух кавитаторов, мг/дм ³
Fe	3278,0	703,8	0,5	0,1	9995,7	5900,1	7009,4
S	4960,0	3250,6	1120,5	10	931,7	890,2	603,0
Cu	14,4	59,4		0,001	13,04	60,5	255,4
Zn	740,0	210,9	1,8	0,01	12,63	19,6	9,1
pH	2,5	3,6	6,2	6,5–8,0			
ОВП(mV)	286,1	183,8	30				

Образец «0» – отфильтрованный осадок шахтной воды. На рентгенограмме видно много мелких пиков, которые свидетельствуют об аморфности соединений в воде. Узких пиков нет вообще, что подтверждает полное отсутствие кристаллических решеток. Почти вся вода находится в коллоидном состоянии или в виде тонкодисперсной взвеси (окрашенная желтовато-коричневая вода, осадок не выпадает даже при длительном отстаивании). В общих пиках есть небольшое количество FeO (в растворенном виде, двухвалентное железо, прозрачная бесцветная вода). В нерастворенном виде Fe₃O₄ (четырёхвалентное железо, прозрачная вода с коричневатобурый осадок или ярко выраженными рыжими хлопьями). Также явно программа выделяет соединение 3CaO*FeO*7Fe₂O₃.

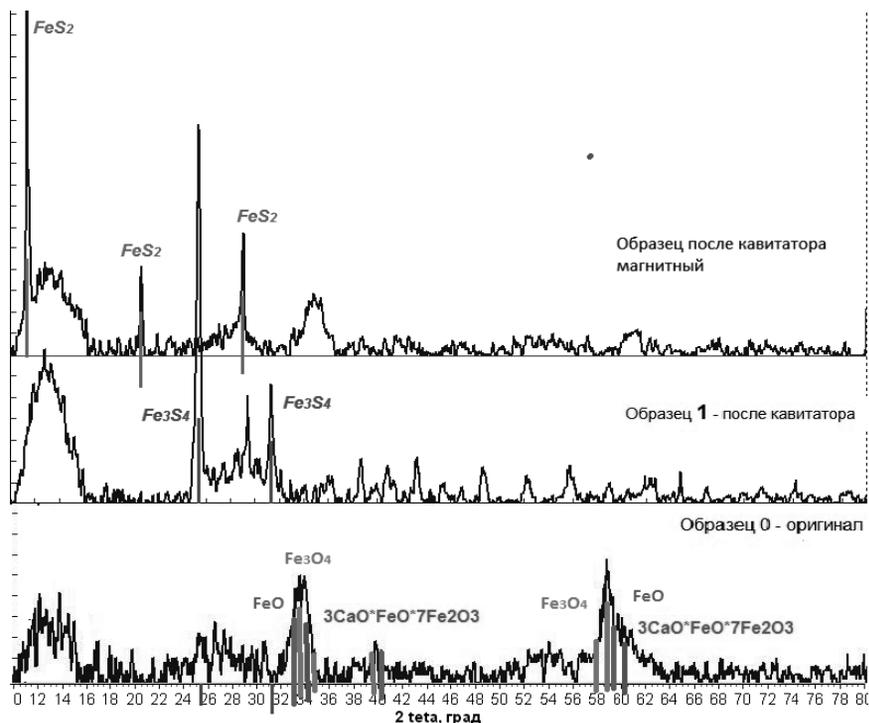


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа осадков, полученных после кавитационной обработки шахтной воды

Образец «1» – отфильтрованный осадок после кавитатора (10 проходов). На рентгенограмме появились четкие узкие пики и соответствующие им соединения Fe_3S_4 . Четкие пики большой интенсивности $2\theta = 25$ град. и $= 31$ град. (выделены зеленым цветом).

Образец «2» – из предыдущего образца выделена магнитная фракция. На рентгенограмме появились узкие линии большой интенсивности $2\theta = 11$ град., $= 21$ град., $= 29$ град. (выделены красным цветом). Данные пики соответствуют парамагнетику пириту FeS_2 , которого в выделенном осадке большое количество – 82%.

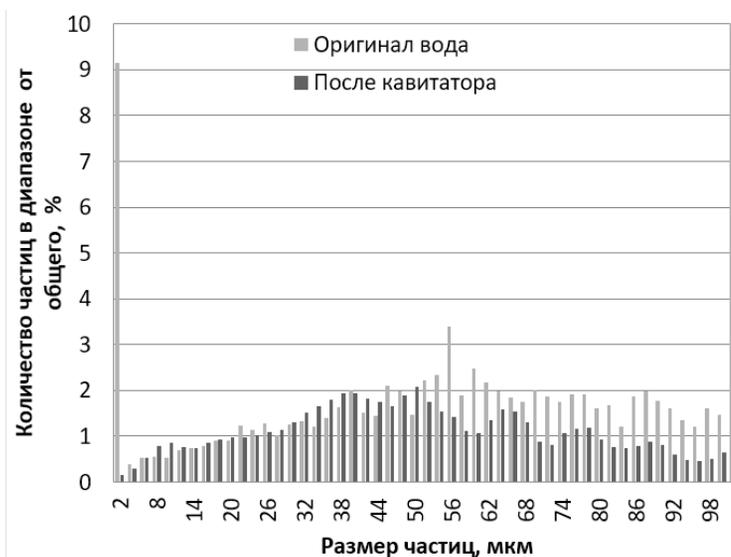


Рис. 3. Дифференциальная функция $f(x)$ распределения гранулометрического состава частиц осадка шахтной воды Левихи до и после кавитационной обработки

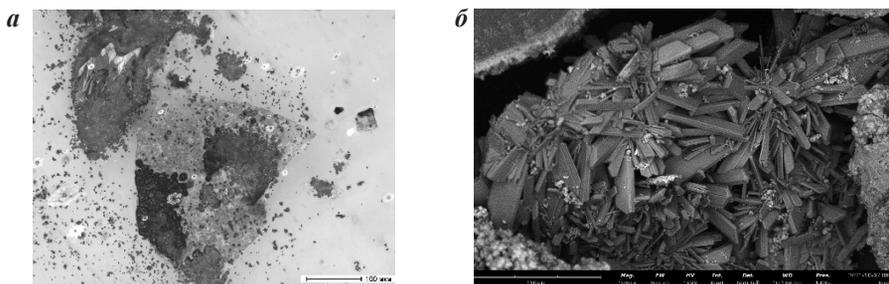


Рис. 4. Фото осадка исходной КРВ (а) и после кавитатора (б)

Анализ полученных результатов показывает, что в шахтной воде более 9% частиц имеют размер меньше 30 мкм. После кавитатора такой мелкой фракции в воде стало на порядок меньше – 0,3% (произошла коагуляция), и также уменьшилось количество частиц в диапазоне от 50 до 100 мкм. В оригинальной воде 57% от общего количества частиц имеют размер меньше 200 мкм. После кавитатора 70% частиц имеют размер менее 200 мкм.

Таким образом, кавитационная обработка кислых рудничных вод на стенде существенно меняет не только внешний вид осадка, но и внутреннюю структуру соединений и, соответственно, физические свойства воды и осадка.

Список литературы

1. Патент RU2739259C1, МПК C02F1/48 B01D17/06. Способ очистки кислых шахтных вод и устройство для его реализации / Зобнин Б. Б., Кочетков В. В., Вожегов А. И., Семячков А. И., Пономарев О. П., Матевосян М. Б. № 2020113590; заявл. 2020-04-15; опубл. 2020-12-22.
2. Зобнин Б. Б., Кочетков В. В. Парадигма минимизации эколого-экономических рисков закрытия медно-цинковых колчеданных шахт // Международный научно-практический форум ASU SciTech Forum 2020. 12–13 ноября 2020 г., Барнаул, Россия.
3. Смородов Е. А. Физика и химия кавитации: монография / Е. А. Смородов, Р. Н. Галиахметов, М. А. Ильгамов; Российская акад. наук, Уфимский науч. центр, Ин-т механики. М.: Наука, 2008. ISBN 9785020366268.

УДК 628.477.8,628.4.03:628.47. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.95.65.121

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ УГЛЕГРАФИТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА С МАКСИМАЛЬНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ И ОРГАНИЗАЦИИ БЕЗОТХОДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*А. А. Спекторук¹, А. В. Гонтарь², О. Ю. Шешуков³, О. В. Матюхин³, М. А. Михеенков^{3,4},
С. Я. Журавлев³, А. Я. Журавлева³, М. С. Подгорбунских¹, Р. В. Дзюбайло⁵*

*(1 – АО «ЭПМ-НовЭЗ», г. Новосибирск, Россия; 2 – ООО НПП «ТЭК», г. Томск, Россия;
3 – Институт новых материалов и технологий УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, o.v.matiukhin@urfu.ru;
4 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, 5 – ОАО «Уралметаллургэнерго»,
г. Екатеринбург, Россия)*

В многостадийном технологическом цикле технологии производства углеграфитовой продукции образуются техногенные отходы в виде каменноугольной смолы, мелкодисперсной пыли, возгонов смол и т. д. Эти отходы оказывают негативное влияние как на человека, так и на окружающую среду. В связи с этим разработка современных технических решений утилизации таких отходов с максимальным извлечением компонентов и организации безотходного производства является актуальной и востребованной на данный момент.

Перспективным направлением утилизации отходов производства углеграфитовой продукции является разработка инновационных технологий – химические способы нейтрализации, пиролиз и брике-

тирование. Учитывая тот факт, что химические способы нейтрализации отходов, как правило, приводят к образованию других, не менее опасных видов отходов, данное направление развития технологии утилизации остается под большим вопросом. Пиролизные методы разложения и нейтрализации (высокотемпературное разложение сложных углеводородов до более простых) при всех своих плюсах имеют большой минус – общественностью такие способы воспринимаются как организация процесса «сжигания» отходов. В связи с этим наиболее актуальным направлением является брикетирование таких отходов с последующим применением их в других отраслях промышленности и жизнедеятельности человека.

Исходя из требований экологии и утилизации отходов производства, было рассмотрено несколько вариантов производства из них новой товарной продукции. Первый вариант – это производство науглероживателя, широко используемого в металлургии для повышения содержания углерода в стали и чугуна. Его дают перед выпуском на зеркало металла. Наиболее часто науглероживатель представляет собой графитовую крошку фракции 0,8–5,0 мм и должен отвечать следующим требованиям:

- низкое содержание влаги и газов;
- низкое содержание серы;
- высокое содержание углерода;
- высокая скорость растворения;
- экономичность;
- высокая чистота (низкая зольность).

Отходы графита от производства электродов соответствуют данным требованиям, кроме высокой скорости растворения и наличия значительного количества пылевидной фракции, менее 0,01 мм.

Влияние технологии науглероживания стали при ее выплавке в ДСП-135 на качество стали и уровень брака продукции изучалось в работах [1, 2].

В работе [1] показано, что оптимальным науглероживателем с точки зрения загрязненности стали азотом и водородом является чугун. Влияние расхода углеродсодержащих материалов в ДСП-135 и в ковше на содержание водорода и азота в стали приведено на рисунке 1.

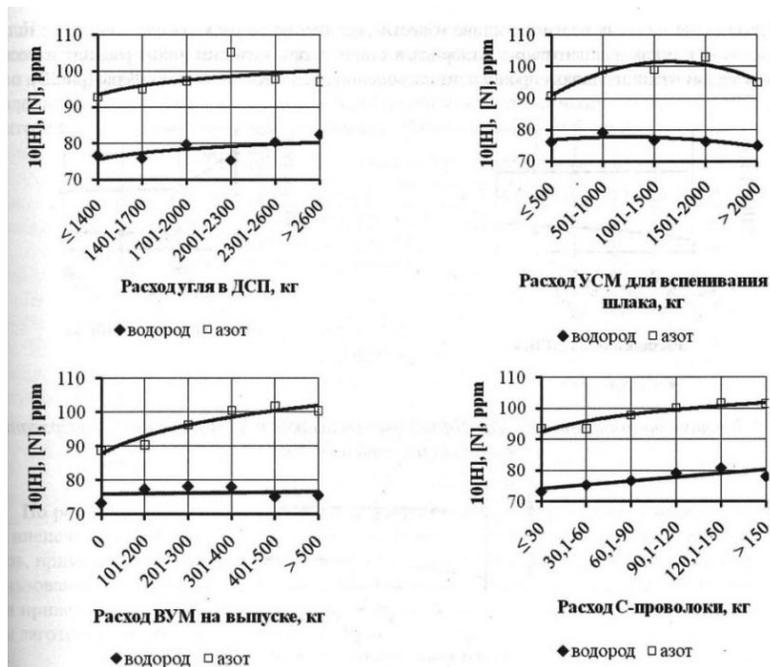


Рис. 1. Влияние расхода углеродсодержащих материалов в ДСП-135 и в ковше на содержание водорода и азота в стали

Влияние расхода чугуна в ДСП-135 на содержание водорода и азота в стали приведено на рисунке 2.

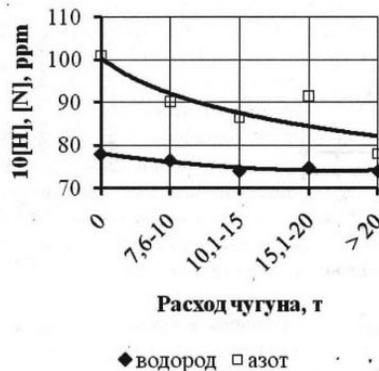


Рис. 2. Влияние расхода чугуна в ДСП-135 на содержание водорода и азота в стали

Преимущество чугуна следует также из простого сопоставления концентраций углерода и азота в науглероживателях. Содержание азота в чугуне составляет 0,003–0,005% [1]. При содержании углерода в чугуне 4,5% соотношение содержаний углерода и азота составляет $4,5/0,004 = 1125$. Содержание азота в обычных антрацитовых науглероживателях достигает 1% [1]. При содержании углерода 85–95% соотношение содержаний углерода и азота составляет $90/1 = 90$. Ясно, что с точки зрения загрязнения стали азотом чугун более предпочтительный материал (особенно если дополнительно учесть более высокое усвоение углерода из чугуна металлом, чем из антрацитов).

В работе [2] было показано, что «наименьший уровень окисленности» обеспечил вариант при использовании в металлической шихте чугуна. Однако лучшие результаты, полученные с использованием чугуна, не являются основанием для рекомендации этой технологии в связи с высокой его стоимостью. Обобщенные распределения окисленности металла при различных технологиях приведены на рисунке 3.

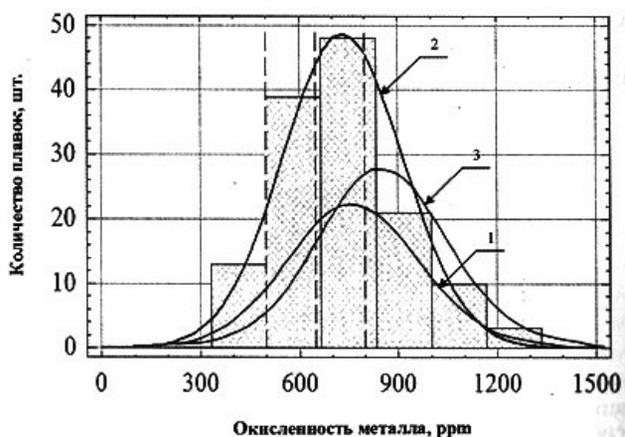


Рис. 3. Обобщенные распределения окисленности металла при различных технологиях:
 1 – технология с завалкой чугуна в бадью; 2 – технология с использованием завалки антрацита в бадью;
 3 – базовая технология

Графит по сравнению с антрацитом содержит меньше азота, но имеет замедленную растворимость. Однако при этом малый удельный вес антрацита при его введении при плавке будет активно реагировать только на поверхности расплава. Исходя из этих соображений АО «ЭПМ – Новосибирский электродный завод» было предложено добавлять в графитовый брикет окалину, которая при рабочих температурах (более 1500 °С) будет очень быстро восстанавливаться и науглероживаться, фактически превращаясь в чугун. Такой способ брикетирования также будет способствовать погружению брикета в расплав. Смесь графита и окалины обеспечит максимальную скорость растворения графита и науглероживания стали.

Для реализации данной технологии (брикетирование смеси окалины и графита) предлагается использовать запатентованную связку, описанную в патенте № 2705483 «Способ брикетирования железосодержащих отходов в виде окалины», которая при пробном прессовании графито-окалиновых брикетов продемонстрировала отличные результаты.

Учитывая тот факт, что для получения высокорентабельной продукции требуется использовать дешевое сырье (в данном случае это не только отходы графита, но и в целом углеродсодержащие материалы, состоящие из коксов, антрацитов, в частности отсева возвратной теплоизоляционной шихты цеха графитации электродной продукции и пыль аспирации смесильно-прессового цеха, смоляной кек, возгоны смолы и каменноугольных смол с системы очистки дымовых газов после обжига и т. д.), то наиболее перспективным направлением на первой стадии развития технологии брикетирования собственных отходов производства является получение брикетов на основе только своих отходов. При этом в качестве связки рекомендуется использовать именно каменноугольные смолы с системы очистки отходящих газов.

Направлением использования таких углеродсодержащих брикетов может быть:

– цветная металлургия: УСБ (углеродсодержащий брикет) вводится в плавку меди или никеля для рафинирования расплава (удаления избыточного кислорода) как заменитель древесного угля, дров или природного газа;

– шахтные плавильные агрегаты: УСБ может быть использован в качестве частичного заменителя твердого топлива (до 30%) – кокса;

– дуговые сталеплавильные печи: в качестве «науглероживателя», при этом наличие каменноугольной смолы в брикете способствует ограничению использования таких брикетов из-за образования взрывоопасных газовых смесей в отходящих газах.

Определение механической прочности методом сбрасывания (ГОСТ 21289-2018) изготовленных в лабораторных условиях с применением каменноугольной смолы УСБ показало, что их механическая прочность составила 92%.

Список литературы

1. Спирин С. А. Анализ влияния отдельных технологических параметров процесса выплавки стали в ДСП на содержание азота и водорода в металле / С. А. Спирин, А. А. Бабенко, С. П. Бурмасов, Р. Я. Шарафутдинов, А. И. Степанов, А. В. Мурзин, М. В. Ушаков, Л. В. Зубаков, А. А. Белев // Труды XI Конгресса сталеплавильщиков. ОАО «Черметинформация». М., 2011. С. 206–209.
2. Зуев М. В. Исследование окисленности полупродукта и качества металла при производстве трубных сталей современным дуговым процессом / М. В. Зуев, С. П. Бурмасов, А. В. Мурзин, А. И. Степанов, А. Г. Гудов, Е. Г. Житлухин, М. В. Ушаков, Е. В. Пузакова // Труды XI Конгресса сталеплавильщиков. ОАО «Черметинформация». М., 2011. С. 211–215.
3. Лузгин В. П. Газы в стали и качество металла / В. П. Лузгин, В. И. Явойский. М.: Металлургия, 1983. 232 с.

УДК 669.334.669.791,766,71. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.80.10.122

КИНЕТИКА ЦЕМЕНТАЦИИ РТУТИ И СЕЛЕНА НА АЛЮМИНИИ

*А. А. Королев, В. А. Шунин, К. Л. Тимофеев., Г. И. Мальцев, Р. С. Воинков, **В. В. Абакумов***
(АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия, v.shunin@elem.ru)

Одним из способов очистки продуктивных селеновых растворов, образующихся при переработке медеэлектролитного шлама, от ртути является цементация на алюминиевом порошке. При этом происходит частичное осаждение селена, что обуславливает получение осадка состава, %: 40,0–81,5 Se и 0,1–3,4 Hg, переработка которого затруднена, и до сих пор не принят тот или иной способ извлечения ценных компонентов из такого материала. В данном контексте изучение механизма цементации ртути и селена на алюминии будет полезно для понимания путей увеличения селективности процесса.

Проведены исследования кинетики последовательной цементации макро/микрокомпонентов (селен/ртуть) раствора ($V = 0,1–1 \text{ дм}^3$) на металлическом алюминии методом вращающегося диска ($S = 5,27 \text{ см}^2$) в зависимости от следующих параметров процесса:

- температура раствора ($T = 298–328 \text{ К}$);
- скорость вращения диска ($\omega = 17–73 \text{ рад/с}$);
- исходная концентрация компонентов раствора C_0 , г/дм³: 10–100 Se; 0,003–0,22 Hg.

Результаты, полученные при исследовании влияния температуры растворов ($T = 293\text{--}323\text{ K}$), скорости вращения Al-диска ($S = 5,27\text{ cm}^2$; $\omega = 17\text{--}73\text{ рад/с}$) и исходной концентрации элементов, г/дм^3 : $10\text{--}100\text{ Se}$; $0,003\text{--}0,22\text{ Hg}$ на цементацию металлов, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Кинетические параметры цементации селена и ртути

Se/Hg, г/дм ³	ω , рад/сек	T , К	$W \cdot 10^{-4}/10^{-6}$ моль/дм ² ·с	$K \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹	$D \cdot 10^{-9}/10^{-11}$, м ² /с	$E_{\text{Se/Hg}}$, кДж/моль
10/0,003	73	308	0,0467/0,0078	1,93/28,65	0,0147/0,0058	5,76/ 26,42
40/0,012			0,454/0,108	4,76/104,01	0,177/0,080	
- /0,120			- /1,058	- /102,0	- /0,786	
100/0,22			1,802/1,432	7,57/73,45	0,887/1,064	
	17		1,562/1,162	6,56/28,65	0,688/0,863	
	39		1,722/1,274	7,21/64,83	0,803/0,947	
	73	293	1,562/0,840	6,56/41,91	0,688/0,624	
		323	2,083/3,102	8,73/173,56	1,249/2,304	

Установлено, что кинетические параметры ($W \cdot 10^{-6}$, г-ат/дм²·с; $K \cdot 10^{-6}$, с⁻¹; $D \cdot 10^{-11}$, м²/с) процесса цементации селена/ртути и обратного ему явления – растворения металлического алюминия, при постоянной площади Al-диска, имеют тенденцию к возрастанию при увеличении следующих параметров системы:

- концентрация монорастворов Se/Hg, C_i , г/дм³ = $(10\text{--}100)/(0,003\text{--}0,22)$:
 $W = (4,67\text{--}180,2)/(0,008\text{--}1,432)$; $K = (1,93\text{--}7,57)/(28,65\text{--}73,45)$; $D = (1,47\text{--}88,7)/(0,006\text{--}1,064)$;
- скорость перемешивания монорастворов Se/Hg, $\omega = 17\text{--}73\text{ рад/с}$:
 $W = (156,2\text{--}180,2)/(1,162\text{--}1,432)$; $K = (6,56\text{--}7,57)/(28,65\text{--}73,45)$; $D = (68,8\text{--}88,7)/(0,863\text{--}1,064)$;
- температура монорастворов Se/Hg, $T = 293\text{--}323\text{ }^\circ\text{C}$:
 $W = (156,2\text{--}208,3)/(0,840\text{--}3,102)$; $K = (6,56\text{--}8,73)/(41,91\text{--}173,56)$; $D = (68,8\text{--}124,9)/(0,624\text{--}2,304)$.

Величины кажущейся энергии активации процесса цементации/растворения для монорастворов Se/Hg с проверкой по графической зависимости « $\ln K_i - 1/T$ » в низкотемпературном интервале ($T = 293\text{--}323\text{ K}$) составили $E_i = 5,76/26,42\text{ кДж/моль}$, что характерно для процессов, протекающих в кинетической и переходной областях.

При обработке опытных данных по цементированию/растворению селена и ртути из монокомпонентных растворов показано (табл. 2):

Таблица 2

Характеристики диффузионных и кинетических стадий цементации Se/Hg

C_V (Se·10 ² /Hg), моль/м ³	ω , рад/с	T , К	C_S (Se·10 ² /Hg), моль/м ³	j (Se/Hg), моль/м ² ·с	$k \cdot 10^{-2}$ (Se/Hg), м/с	β , м/с
1,27/0,015	73	308	1,26/0,014	0,47/8·10 ⁻⁴	0,37/5,52	1,054/1,054
5,07/0,060			5,02/0,050	4,54/0,011	0,90/22,17	
- /0,598			- /0,498	- /0,106	- /21,29	
12,66/1,097			12,49/0,961	18,0/0,143	1,44/14,88	
	17		12,52/0,987	15,6/0,116	1,25/11,76	
	39		12,50/0,976	17,2/0,128	1,38/13,01	
	73	293	12,52/1,017	15,6/0,084	1,25/8,26	
		323	12,47/0,802	20,8/0,310	1,67/38,66	

– константа скорости диффузии $\beta_i = 1,054\text{ м/с}$ зависит от переменного параметра – разности концентраций элемента в объеме раствора и у поверхности Al-диска ($C_V - C_S$); поскольку C_V и C_S соизмеримы, β является величиной постоянной и одинаковой для селена и ртути, определяемой значениями площади диска S и продолжительностью процесса τ и не зависящей от абсолютной величины концентрации элемента C_i ;

– величины константы скорости химической реакции цементация/растворение для Se/Hg $k_i \cdot 10^{-2}$, м/с: $(0,37\text{--}1,44)/(5,52\text{--}14,88)$, которые на порядок больше для ртути, чем для селена, определяются плотностью диффузионного потока j , моль/м²·с: $(0,47\text{--}18,0)/(0,0008\text{--}0,143)$ и, опосредованно, концентрацией элемента у поверхности Al-диска C_S , моль/м³: $(126\text{--}1249)/(0,014\text{--}0,961)$;

– наличие слабой зависимости константы скорости химической реакции от скорости перемешивания раствора для обоих элементов ($\omega = 17\text{--}73\text{ рад/с}$) $k \cdot 10^{-2}_{\text{Se/Hg}}$, м/с: $(1,25\text{--}1,44)/(11,76\text{--}14,88)$, и тем-

пературы ($T = 293\text{--}323\text{ K}$) для селена, в сравнении со ртутью, $k \cdot 10^{-2}_{\text{Se/Hg}}$, м/с: $(1,25\text{--}1,67)/(8,26\text{--}38,66)$, что соответствует различным уровням энергии активации элементов $E_{\text{Se/Hg}}$, кДж/моль = $5,76/26,42$;

– превышение значений константы скорости диффузии β_i над константами скорости химической реакции k_i для Se/Hg в $\sim (100\text{--}300)/(3\text{--}20)$ раз позволяет сделать вывод об отсутствии затруднений конвективной диффузии при цементации селена и частично ртути, для которой процесс смещен из кинетической в переходную (к диффузионной) область.

При цементации на Al-диске из бинарного раствора, г/дм³: 100 Se; 0,22 Hg, на протяжении первых ~3 час происходит выделение только элементного селена и лишь затем начинают восстанавливаться ионы ртути (рис.).

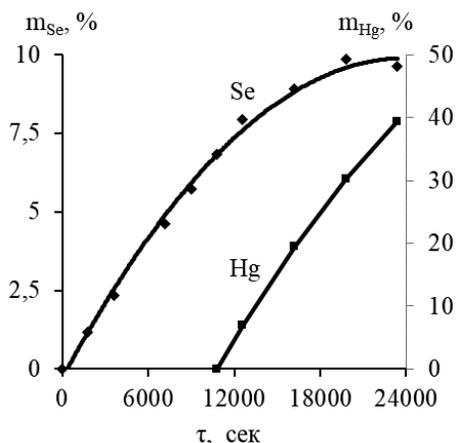


Рис. 1. Влияние продолжительности цементации на выделение селена и ртути на Al-диске из бинарного раствора состава, г/дм³: 100 Se; 0,22 Hg, при $T = 293\text{ K}$; $\omega = 73\text{ рад/сек}$

Заключение. В течение первых трех часов с начала процесса цементации на поверхности диска формируется осадок элементного селена, толщина и масса которого определяются параметрами процесса. Ионы ртути, взаимодействуя с селеном, образуют селенид ртути HgSe на поверхности диска. Концентрация ртути в растворе снижается, а скорость образования селенида ртути возрастает по мере накопления осадка селена. Образовавшийся селенид ртути может вступать в реакцию с металлическим алюминием, способствуя переводу в раствор катионов алюминия и анионов селеновой/селенистой кислоты; на поверхности диска остается элементная ртуть.

Процесс образования селенида ртути и его взаимодействие с алюминием подтверждается состоянием поверхности Al-диска:

– в бинарном растворе с низкой концентрацией ртути ($\leq 3\text{ мг/дм}^3$) при восстановлении селена практически не происходит коррозии диска – поверхность остается гладкой, масса осадка невелика, поскольку слой восстановленного селена экранирует диск, предотвращая его коррозию при низкой исходной концентрации ртути;

– выявлен химическим анализом обратный переход селена из состава осадка в объем раствора.

В условиях стационарного процесса уравниваются скорости восстановления селена, образования селенида ртути, формирования элементной ртути и алюминиевой соли селеновой/селенистой кислоты.

Список литературы

1. Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. 252 с.
2. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
3. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интернет Инжиниринг, 2003. 464 с.
4. Бэгналл К. Химия селена, теллура и полония. М.: Атомиздат, 1971. 216 с.
5. Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Селен и селениды. М.: Наука, 1964. 320 с.
6. Лебедь А. Б., Набойченко С. С., Шунин В. А. Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь»: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 112 с.
7. Сошникова Л. А., Купченко М. М. Переработка медьэлектролитных шламов. М.: Metallurgia, 1978. 199 с.
8. Мастюгин С. А., Волкова Н. А., Ласточкина М. А. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 256 с.
9. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М.: Metallurgia, 1968. 339 с.
10. Грейвер Т. Н., Зайцева И. Г., Косовер В. М. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. М.: Metallurgia, 1977. 296 с.

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ БЕСФТОРИСТЫХ ШЛАКОВ КОВШЕВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СТАЛИ

*А. А. Бабенко, Л. А. Смирнов, А. Г. Уполовникова, А. Н. Сметанников
(ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, babenko251@gmail.com)*

В ряду приоритетных направлений совершенствования металлургической технологии, направленной на решение растущих требований к качеству и себестоимости металлопродукции, особое место занимает ковшевая металлургия. Одним из технологических приемов ковшевой металлургии, направленных на решение проблемы, является глубокая десульфурация металла [1].

Для обеспечения низкого содержания серы в стали процесс десульфурации металла осуществляют в сталеразливочных ковшах под шлаками системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавлением плавикового шпата [2]. Однако фторид кальция не является десульфуратором. Эффективность его использования связана с разжигающим воздействием на формируемые основные шлаки. При этом кратковременное действие плавикового шпата на физико-химические свойства шлаков обусловлено снижением концентрации фторида кальция в шлаке за счет его высокой летучести в условиях высоких температур [1, 3], что сопровождается ухудшением экологической обстановки и снижением эффективности использования сульфидной емкости формируемых фторсодержащих шлаков [1]. Экологическая вредность летучих фторидов, их агрессивность по отношению к оборудованию и огнеупорной футеровке сталеразливочных ковшей, а также нестабильность физико-химических свойств формируемых шлаков вызывают необходимость разработки экологически чистых бесфтористых шлаков с низкой вязкостью и высокими рафинирующими свойствами. Одним из направлений решения проблемы является использование оксида бора взамен плавикового шпата [4].

Кроме того, высокоосновные шлаки ковшевой металлургии подвержены силикатному распаду. Продукты распада представляют собой преимущественно мелкозернистый тонкодисперсный пылевидный материал, который до слеживания легко аэрируется, засоряет атмосферный воздух, почву, водоемы и т. д. Причиной распада является полиморфное превращение двухкальциевого силиката из β в γ -форму, которое сопровождается увеличением удельного объема на 10–12%. Свыше 80% распадающегося шлака имеет размер частиц менее 100 мкм. Основным минералом распавшегося шлака является низкотемпературная γ -форма двухкальциевого силиката [5].

Применение технологии кристаллохимической стабилизации шлака в сталеплавильном процессе путем подачи в ковш микродобавок соединений бора позволит предотвратить распад рафинировочных шлаков и получить кусковой материал с преобладанием активной белитовой формы двухкальциевого силиката [6, 7].

Результаты фундаментальных исследований физико-химических свойств шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ легли в основу разработки состава экологически чистых бесфтористых ковшевых шлаков и технологических приемов их формирования на установках ковш-печь (УКП) [8]. Рекомендованный состав экологически чистых ковшевых шлаков низкой вязкости, обеспечивающих глубокую десульфурацию металла, прямое микролегирование стали бором и низкое агрессивное воздействие на периклазоуглеродистые огнеупоры, предусматривает формирование шлаков основностью 3–4, содержащих 1–4% B_2O_3 , 15–25% Al_2O_3 и 8% MgO . Формирование экологически чистых ковшевых шлаков рекомендованного состава осуществляли на УКП загрузкой в сталеразливочный ковш извести, борсодержащего материала – колеманита (Турция), содержащего 39–41% B_2O_3 , 26–28% CaO , не более 5% SiO_2 и 3% MgO , и пирамидального алюминия для раскисления шлака и восстановления бора [9, 10].

Внедрение разработанной, не имеющей аналогов в отечественной и зарубежной практике технологии формирования экологически чистых ковшевых шлаков рекомендованного состава в конвертерном цехе АО «АрселорМиттал Темиртау» (Казахстан) обеспечило производство экономно-легированной марганцем низкоуглеродистой стали, содержащей 0,001–0,008% бора и 0,004–0,014% серы, сокращение расхода марганцевых ферросплавов от 0,3 до 0,8 кг/т стали, исключение присадок плавикового шпата и достижение высоких механических свойств готового металлопроката [9]. На холоднокатаном прокате толщиной 0,25–0,50 мм стали 08КП, содержащей в среднем 0,001% бора, отмечено увеличение предела текучести и временного сопротивления в среднем на 73,4 и 30,5 МПа соответственно. Относительное удлинение, характеризующее пластические свойства проката, достигает на опытном

металле в среднем 33,6 против 32,7% на плавках сравнительного металла. Положительное влияние бора на прочностные свойства отмечено на стали 09Г2С. На трубной стали 17Г1С-У неметаллические включения, представленные преимущественно мелкими, не более 5 мкм, оксидными и окисульфидными включениями с исходной составляющей на основе алюмомагниевого шпинели с небольшим содержанием сульфидных включений на поверхности шпинели, и формирование мелкодисперсной структуры ферритно-бейнитного типа обеспечили высокие прочностные свойства горячекатаного проката толщиной 10 мм, соответствующие классу прочности X80 без термической обработки.

Список литературы

1. Дюдкин Д. А. Производство стали. Т. 3. Внепечная металлургия стали / Д. А. Дюдкин, В. В. Кисиленко. М.: Теплотехник, 2010. 544 с.
2. Чумаков С. М. Концепция производства низкосернистых сталей на ОАО «Северсталь» с учетом технологических аспектов / С. М. Чумаков, А. М. Ламухин, С. Д. Зинченко // Труды VI конгресса сталеплавыльщиков. М.: АО «Черметинформация», 2001. С. 63–66.
3. Акбердин А. А. Физические свойства расплавов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$ / А. А. Акбердин, И. С. Куликов, В. А. Ким [и др.]. М.: Металлургия, 1987. 144 с.
4. Бабенко А. А., Сметанников А. Н., Жучков В. И., Уполовникова А. Г. Исследование влияния B_2O_3 и основности шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на концентрацию насыщения оксидом магния // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Т. 62, №2. С. 123–127.
5. Демин Л. Б., Сорокин Ю. В., Смирнов Л. А., Щербakov Е. Н. Стабилизация распадающихся ферросплавных и сталеплавильных шлаков // Тр. науч.-практ. конф. с международным участием «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург, 2018. С. 342–345.
6. Грабеклис А. А., Демин Л. Л., Кайракбаев С. Н. и др. Новое в технологии кристаллохимической стабилизации шлаков производства рафинированного феррохрома // Сталь. 2010. №5. С. 78–83.
7. Демин Л. Л., Сорокин Ю. В., Шарафутдинов Р. Я., Мурзин А. В., Жилин А. М. Опробование технологии кристаллохимической стабилизации самораспадающихся сталеплавильных шлаков // Сталь. 2014. №6. С. 102–106.
8. Бабенко А. А., Смирнов Л. А., Уполовникова А. Г., Сметанников А. Н., Сычев А. В. Теоретические основы и технология глубокой десульфурации металла и прямого микролегирования стали бором под основными борсодержащими шлаками // Металлург. 2019. № 12. С. 23–28.
9. Бабенко А. А., Смирнов Л. А., Жучков В. И., Михайлова Л. Ю. Прямое микролегирование конструкционных сталей бором из оксидной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2021. Т. 77, №3. С. 280–287.
10. Патент РФ 2562849, МПК С21С 7/076. Шлаковая смесь для обработки стали в ковше / Бабенко А. А., Жучков В. И., Селиванов Е. Н., Сычев А. В., Золин А. Н., Добромиллов А. А., Кутдусова Х. Ш., Саврасов А. И., Ким А. С., Акбердин А. А. 2015. Бюл. № 25.

УДК 669.531.5. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.50.22.124

ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТОВ ОБЖИГА ПОСЛЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

О. Ю. Шешуков^{1,2}, М. А. Михеенков^{1,2}, Д. К. Егизарьян^{1,2}

(1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, Silast@mail.ru; 2 – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, o.j.sheshukov@urfu.ru)

Проведены исследования принципиально различных техногенных образований, содержащих трудноизвлекаемые формы цинка в сульфидной или сульфатной формах – шламы от производства синтетических волокон (сульфидная форма цинка) [1, 2] и шламы из аспирационной пыли металлургических предприятий (сульфатная форма цинка) [3, 4].

После извлечения цинка пирометаллургическими методами в продуктах обжига в каждом случае формировались различные минералы. В продуктах обжига шлама от производства синтетических волокон формируются преимущественно силикатные материалы, содержащие значительное количество гипса дигидрата, а в продуктах обжига шламов металлургических предприятий – оксидное железо. Также исследовалась пыль дуговых сталеплавильных печей, содержащая оксид цинка не в сульфид-

ной, а в оксидной форме, которая занимает промежуточное положение между шламами от производства синтетических волокон и аспирационными шламами, поскольку в исходной пыли ДСП содержатся и железо-оксидные и силикатные материалы, и, соответственно, продукты обжига имеют смешанный силикатно-железистый состав.

В случае образования в продуктах обжига силикатных минералов сырьевая смесь подбиралась таким образом, чтобы сформировать в продуктах обжига ценный товарный продукт – портландцементный клинкер. Из-за наличия в исходном шламе значительного количества SO_3 в составе гипса дигидрата синтез портландцементного клинкера затруднен из-за подавления образования в продуктах обжига основного минерала портландцементного клинкера – трехкальциевого силиката ($3CaO \cdot SiO_2$). Для преодоления этого затруднения разработана методика синтеза портландцементного клинкера в подобных условиях [5, 6]. Данная методика использовалась при расчете состава сырьевой смеси на основе шлама от производства синтетических волокон для формирования в ней типичных фаз портландцементного клинкера, и произведен обжиг при температуре 1400 °С. Данные фазового анализа продуктов обжига представлены на рисунке 1.

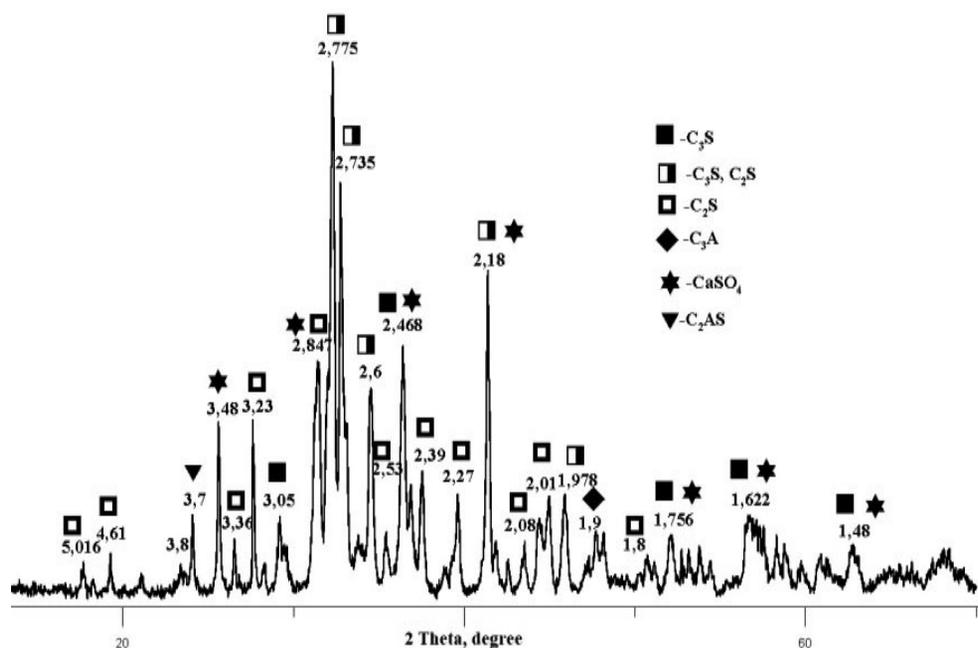


Рис. 1. Данные фазового анализа продуктов обжига шлама после удаления сульфидного цинка

Данные фазового анализа свидетельствуют, что в продуктах обжига удалось сформировать типичные фазы портландцементного клинкера. В продуктах обжига также фиксируются остатки гипса ангидрита. Проверка полученного клинкера на сроки схватывания показала, что такой клинкер имеет нормальные сроки схватывания, соответствующие требованиям нормативных документов, т. е. при помол в такой клинкер не надо дополнительно вводить гипс дигидрат. Испытания молотого клинкера показали, что он отвечает требованиям к марке ЦЕМ I 32,5Н по ГОСТ 31108-2016 «Цементы общестроительные. Технические условия».

Оценка возможности удаления сульфатных форм цинка осуществлялась на шламе из аспирационной пыли АО «ЕВРАЗ НТМК». При этом в продуктах обжига формируются преимущественно оксиды железа. Данные химического анализа исходного шлама АО «ЕВРАЗ НТМК» приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав шлама АО «ЕВРАЗ НТМК»

Наименование материала	Содержание в материале, масс. %									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Fe _{общ}	Zn	S	C
Шлам АО «ЕВРАЗ НТМК»	0,9	0,7	0,45	1,1	1,4	0,1	73,9	5,5	0,4	0

На рисунке 2 представлены данные фазового анализа исходного шлама АО «ЕВРАЗ НТМК».

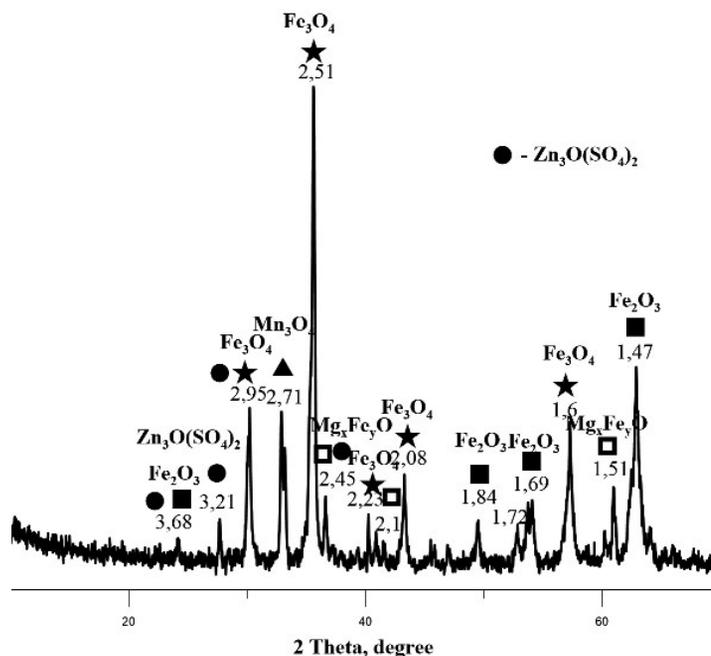


Рис. 2. Данные фазового анализа исходного шлама АО «ЕВРАЗ НТМК»

По данным фазового анализа, шлам в основном состоит из оксидов железа. В этом случае наиболее целесообразным способом преобразования продуктов обжига в ценные товарные продукты после удаления цинка является металлизация.

Для определения возможности металлизации шлама в него добавлялся известняк и кокс. Сырьевая смесь гомогенизировалась совместным помолом и прессовалась. Брикеты обжигались по отработанному режиму. Данные химического анализа продуктов обжига приведены в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав шламов АО «ЕВРАЗ НТМК» после обжига

Наименование материала	Содержание в материале, масс. %									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Fe _{общ}	Zn	S	C
Шлам АО «ЕВРАЗ НТМК»	19,3	20,3	5,4	4,2	2,6	0,3	50,9	0,78	1,1	0

По данным химического анализа, в продуктах обжига увеличилось содержание силикатных материалов, а железа – уменьшилось. Содержание цинка с 5% снизилось до долей процента. Данные фазового анализа шлама АО «ЕВРАЗ НТМК» после обжига приведены на рисунке 3.

По данным РФА, приведенным на рисунке 3, видно, что продукты обжига содержат значительное количество металлического железа. Степень металлизации составила 72%. Цинк в продуктах обжига отсутствует.

Промежуточный вариант формирования в продуктах обжига портландцементного клинкера и восстановленного железа осуществлялся на двух пробах пыли ДСП. В таблице 3 приведен химический состав исследованной пыли ДСП.

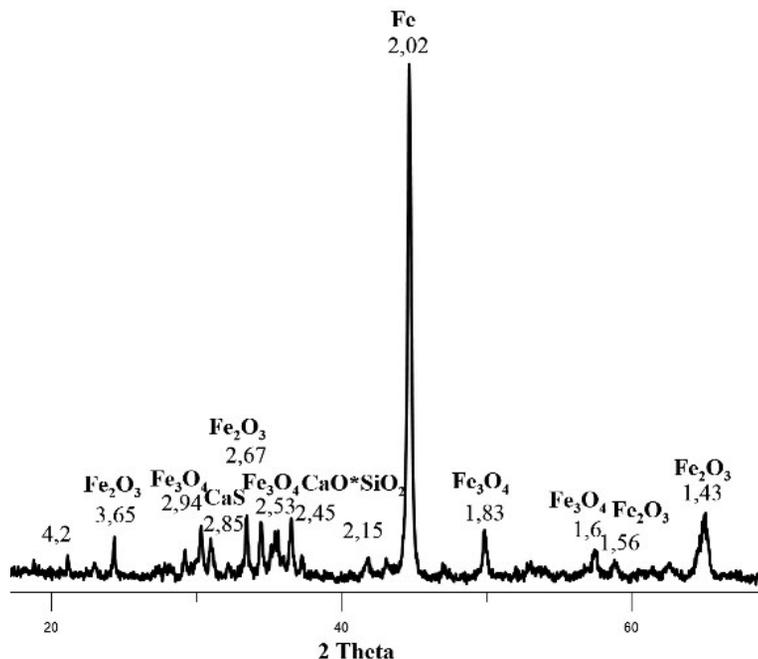


Рис. 3. Данные фазового анализа шлама АО «ЕВРАЗ НТМК» после обжига

Таблица 3

Химический состав пыли ДСП

Наименование пробы	Содержание в образце, масс. %									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	K ₂ O	SO ₃	PbO	CdO	Прочие
Проба № 1	9,72	5,92	0,73	36,20	23,80	3,53	4,60	1,77	0,046	13,87
Проба № 2	20,1	4,34	0,67	20,1	28,5	3,47	5,55	2,06	0,075	15,13

В пыль ДСП добавлялось расчетное количество добавок, необходимых для формирования в продуктах обжига восстановленного железа и портландцементного клинкера. Сырьевая смесь гомогенизировалась путем совместного помола, смешивалась со связкой и прессовалась при давлении 50 МПа и обжигалась по отработанному режиму.

На рисунке 4 приведены данные РФА продуктов обжига на основе пыли ДСП пробы № 1 (а) и на основе пыли ДСП пробы № 2 (б).

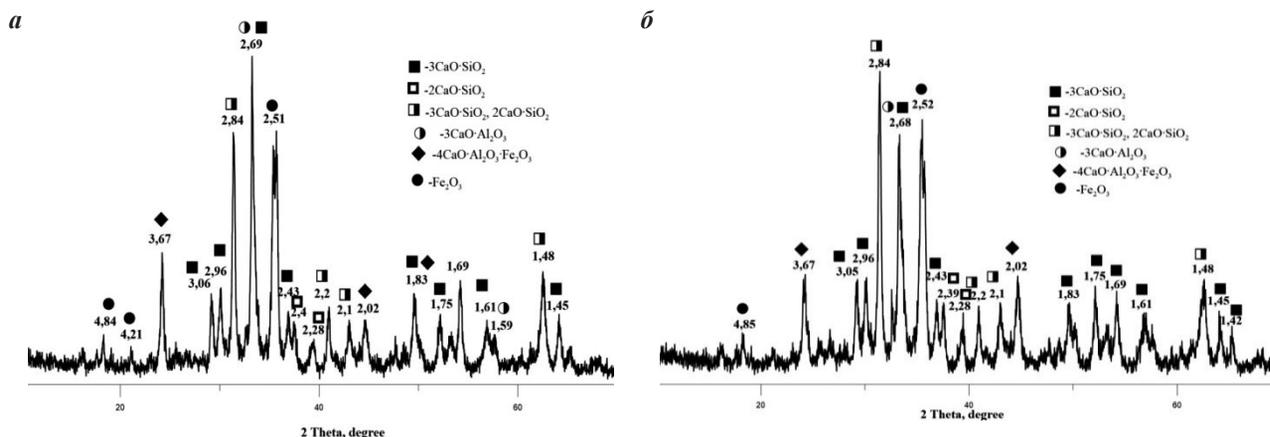


Рис. 4. Данные РФА продуктов обжига на основе пыли ДСП пробы № 1 (а) и на основе пыли ДСП пробы № 2 (б)

Результаты обжигов свидетельствуют, что в продуктах обжига удалось сформировать фазы портландцементного клинкера, но оксидное железо до конца не восстановлено.

Результаты испытаний показали, что в продуктах обжига, состоящих преимущественно из силикатных продуктов, после удаления цинка можно формировать портландцементный клинкер; в продуктах обжига, состоящих преимущественно из оксидного железа, можно формировать металлофлюс, состоящий преимущественно из металлического железа. В случае если в исходной пыли содержатся в достаточных количествах и оксидное железо, и силикатные минералы, то в продуктах обжига можно формировать и восстановленное железо, и портландцементный клинкер.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24064.

Список литературы

1. Sheshukov O. Yu., Mikheenkov M. A., Egiazaryan D. K. Features of zinc extraction from sulfide forms // Materials Science Forum. 2020. V. 989 MSF. P. 228–234. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.989.228.
2. Sheshukov O. Yu., Mikheenkov M. A. Zinc Techno-genic Formations: Physico-Chemical Features of its Extraction // Solid State Phenomena. 2020. V. 299 SSP. P. 1139–1151. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.299.1139.
3. Sheshukov O. Y., Mikheenkov M. A., Nekrasov I. V., Egiazaryan D. K. The possibility evaluation of zinc sulphate forms extraction from sludge of PJSC EVRAZ NTMK with following metalloflux obtaining // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 966 (1). № 012047.
4. Шешуков О. Ю. Оценка возможности извлечения сульфатных форм цинка из шламов АО «ЕВРАЗ НТМК» и получения металлофлюса после извлечения цинка из шламов / О. Ю. Шешуков и др. // Промышленное производство и металлургия: материалы международной научно-технической конференции (18–19 июня 2020 г.); Мин-во науки и высш. обр. РФ, УрФУ им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина. Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2020. 334 с.
5. Sheshukov O. Yu., Mikheenkov M. A., Egiazaryan D. K. Features of tricalcium silicate formation suppression by sulphur and possible ways of its preventing // Materials Science Forum. 2020. V. 989 MSF. P. 221–227. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.989.221.
6. Sheshukov O. Yu., Mikheenkov M. A. Peculiarities of Portland cement Clinker Synthesis in the Presence of a Significant Amount of SO₃ in a Raw Mix // Cement Industry. Chapter. IntechOpen. 2020. – URL: <https://www.intechopen.com/chapters/74889>.

УДК 669.15-198. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.29.66.125

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ КАРБОНИЗАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЛЕЖАЛЫХ ШЛАКОВ РАФИНИРОВАННОГО ФЕРРОХРОМА, ПОЛУЧЕННЫХ АВТОКЛАВНЫМ МЕТОДОМ

*М. С. Досекенов, А. Е. Шотанов, М. С. Алмагамбетов, Н. З. Нургали
(ТОО «НИИЦ ERG», г. Актобе, Республика Казахстан, murat.dossekenov@erg.kz)*

В современных реалиях шлаки металлургического производства не в полном объеме подвергаются утилизации без существенного воздействия на окружающую среду. В качестве продукта и вторичного сырья используется около 70% шлаков, оставшуюся часть или безвозвратно захоранивают, или размещают на отвалах [1]. Основанием для такого использования шлаков являются нерешенные вопросы по экономической целесообразности, технологической возможности и логистической доступности потребителей. Отчасти такая ситуация может возникать и из-за человеческого фактора и несовершенства законодательной базы.

Наиболее сложная ситуация складывается со шлаками, подвергающимися силикатному распаду, такие шлаки образуются в доменном, сталеплавильном, а также в ферросплавном производстве. Доменные и сталеплавильные шлаки в основной своей массе подвергаются дальнейшей переработке, а в ферросплавной промышленности по большей части размещаются на шлакоотвалах. Преградой для их использования являются их химические и механические свойства, а также расположение предприятий – производителей шлаков вдали от крупных промышленных регионов, где возможно было бы использовать шлак в виде сырья или добавки в других отраслях промышленности.

Шлаки производства рафинированного феррохрома (далее РФХ) также подвергаются силикатному распаду при полиморфном превращении β -Ca₂SiO₄ в γ -Ca₂SiO₄ [2]. Стабилизацию структуры шлаков

РФХ производят различными химическими или физическими методами [3]. Вопрос утилизации этих шлаков, ранее размещенных на отвалах, остается открытым, ведь его решение напрямую связано с экономической целесообразностью извлечения из них металла, а также возможностью переработки хвостов обогащения. Ранее проведенные исследования [4] показали, что одним из эффективных методов переработки хвостов после обогащения лежалых шлаков РФХ является их карбонизация, позволяющая получать качественные строительные изделия. Процесс карбонизации проходит по общей реакции $MeO + CO_2 = MeCO_3$. В составе шлаков РФХ присутствуют оксиды металлов, способных активно вступать в реакцию с углекислым газом при определенных условиях. В таблице представлен химический состав исследованных шлаков.

Таблица

Химический состав лежалых шлаков РФХ, масс. %

C	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1,5	7,3	2,8	15,8	39,4	25,2	7,9

Основными компонентами, вступающими в реакцию с углекислым газом, являются CaO, MgO и в меньшей степени FeO, количество которых в общей массе шлака составляет 58%. Теоретически 1 т шлака РФХ такого состава может поглотить до 450 кг углекислого газа.

Оценку протекания процесса карбонизации в цементном камне определяют по методике [5], предполагающей нанесение раствора фенолфталеина на поверхность исследуемого образца, при этом наличие активных основных ионов проявляется окрашиванием раствора в яркий малиновый цвет. На рисунке 1 представлен образец распиленного кирпича, изготовленного методом полусухого прессования с усилием сжатия 3 кН/см², после карбонизации при давлении 1 МПа в течение 10 часов. После нанесения 1% раствора фенолфталеина материал на поверхности разреза частично окрасился в неяркий малиновый цвет. Это свидетельствует о том, что часть оксидов шлака, проявляющих основную реакцию, подверглась процессу карбонизации.



Рис. 1. Реакция окрашивания фенолфталеина на карбонизированном образце кирпича из лежалого шлака РФХ

Для количественной оценки объема поглощаемого углекислого газа в образцах изготовленных карбонизированных кирпичей из шлака РФХ использовался кулонометрический метод определения содержания общего углерода по ГОСТ 23581.9-79.

Для определения количества углерода, содержащегося в составе карбонизированного кирпича, и изменения состава по глубине изделия образцы кирпича распилили на пластины. Полученные пластины измельчали до фракции –100 мкм для проведения химического анализа.

В первой серии опытов образец изготавливался в виде строительного кирпича с геометрическими размерами 6,5×12,0×25,0 см. Плотность сырого кирпича составила 2,0 г/см³. Карбонизацию проводили в среде углекислого газа (99% CO₂) по двум режимам: с выдержкой при давлении 0,6 МПа в течение 6 часов и с выдержкой в течение 10 часов при том же давлении. На рисунке 2 представлен разрез кирпичей, на котором изображены сектора отбора проб на химический анализ для определения содержания средней концентрации углерода по глубине кирпича. Толщина каждого слоя составляет 1,0 см. В таблице на рисунке представлены результаты химического анализа по секторам в % масс.

Как видно из рисунка 2, при давлении 0,6 МПа и длительности карбонизации 6 часов среднее содержание углерода возросло с 1,5% до 1,9% с максимальным содержанием углерода на поверхности

2,0% и минимальным в центре, равным 1,6%. При длительности обработки в течение 10 часов среднее содержание углерода составило 4,6% с максимальным содержанием на поверхности 4,7% и минимальным в центре, равным 4,4%.



Рис. 2. Модель разреза с указанием секторов, отобранных для анализа карбонизированного кирпича, с результатами содержания углерода (% масс.) по слоям

В следующей серии опытов была поставлена задача увеличить глубину исследуемых слоев и влияние на них более высоких давлений углекислого газа при карбонизации. Для этого были изготовлены образцы кирпичей в виде равностороннего куба с длиной сторон, равной 10,0 см. Плотность сырого кирпича составила 2,0 г/см³. Было опробовано три уровня давлений карбонизации: 1,0; 1,5 и 2,0 МПа. Длительность выдержки в автоклаве в среде углекислого газа во всех вариантах составила 10 часов. На рисунке 3 представлены графически сектора отбора проб на содержание углерода и результаты их химического анализа в % масс.

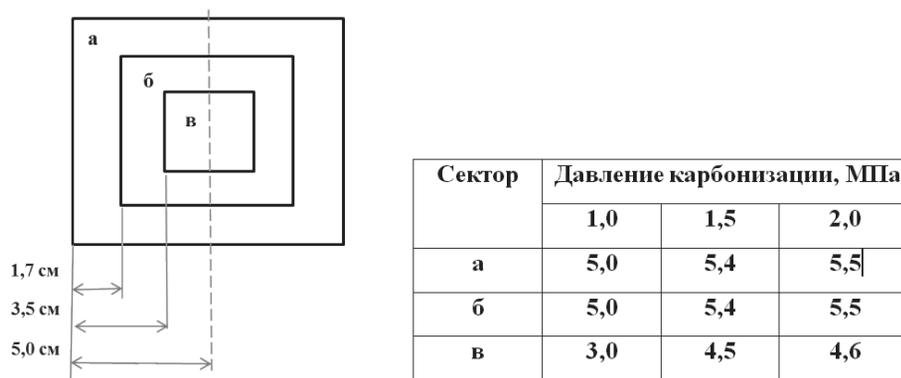


Рис. 3. Модель разреза с указанием секторов отбора проб с результатами анализа на содержание углерода (% масс.) по слоям карбонизированного кирпича при повышенных давлениях

В результате повышения давления обработки до 1,0; 1,5 и 2,0 МПа среднее содержание углерода увеличилось с 1,5 до 4,75%, 4,9% и 5,2% соответственно. С увеличением давления CO₂ уменьшается разница в содержании углерода по глубине кирпича, что свидетельствует о получении более однородного состава по всему его объему. Так, при давлении 1,0 МПа разница между верхним и центральным сектором составляет 2,0% (абс.), при давлении 1,5 и 2,0 МПа эти значения падают до 0,5 и 0,4% (абс.).

Выводы. В результате проведенной работы было определено, что при относительно низких давлениях углекислого газа (0,6 МПа) увеличение времени выдержки с 6 до 10 ч позволяет повысить потребление углекислого газа с 1,6% до 11,6% относительно исходной массы сырого кирпича. Увеличение давления до 1,0 МПа, 1,5 МПа и 2,0 МПа при том же времени выдержки в 10 ч позволило увеличить объем потребляемого углекислого газа до 12,1%, 12,7% и 13,8% соответственно.

Увеличение времени выдержки кирпичей в среде углекислого газа позволяет, с одной стороны, вовлечь в реакцию большее количество компонентов шлака, способных реагировать с CO₂, с другой стороны, наращивание давления обработки увеличивает однородность состава кирпича по его глубине, что положительно влияет на его свойства и их стабильность, а также позволяет прогнозировать расход углекислого газа при промышленном освоении технологии.

Список литературы

1. Паршин В. М. Дошли до отвала. Metallургический шлак нуждается в переработке // Российская газета. Спецвыпуск. № 252 (6228). URL: <https://rg.ru/2013/11/08/pererabotka.html> (дата обращения: 25.11.2019).
2. Экстракция черных металлов из техногенного сырья: учебное пособие / В. П. Чернобровин, В. Е. Рошин, Т. П. Спирина, М. В. Чернобровина. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. 173 с.
3. Вопросы утилизации рафинировочных шлаков сталеплавильного производства: монография / О. Ю. Шешуков, М. А. Михеенков, И. В. Некрасов, Д. К. Егиазарьян, А. А. Метелкин, О. И. Шевченко; М-во образования и науки РФ; ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2017. 208 с.
4. Досекенов М. С., Бондаренко И. В., Рошин А. В. Исследование процесса карбонизации лежалого шлака рафинированного феррохрома с целью его утилизации // Черная металлургия: бюллетень научно-технической и экономической информации. 2014. № 12. С. 68–71.
5. Брыков А. С. Карбонизация и хлоридная коррозия портландцементных бетонов: учебное пособие. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2016. 33 с.

УДК 535.518;547.588. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.37.54.126

ПРИМЕНЕНИЕ БАЗИДИОМИЦЕТОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ЭКОФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ГРУПП ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ЭФИРОВ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Т. В. Фёдорова¹, О. С. Савинова¹, О. А. Глазунова¹, К. В. Моисеенко¹, С. А. Еремин^{1,2}

(1 – Институт биохимии им. А. Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, Москва, Россия;
2 – Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия, eremin_sergei@hotmail.com)

Эфиры 1,2-бензолдикарбоновой (фталевой) кислоты (ЭФК), такие как диэтилфталат (ДЭФ) и дибутилфталат (ДБФ), являются распространенными ксенобиотиками. Они широко используются в качестве пластификаторов, при производстве красок и в других технологиях и детектируются почти во всех объектах окружающей среды. В настоящее время растет озабоченность по поводу их стойкости и токсичности. По структуре эти соединения напоминают эстроген (рис. 1) и потенциально могут нарушать функционирование эндокринной системы животных и человека, отрицательно влияя на развитие и репродуктивную функцию [1]. Экологически приемлемым способом их биодеструкции является применение ферментов микроорганизмов. Поэтому перспективно изучение биодеструкции эфиров фталевой кислоты грибами белой гнили из разных таксономических и экофизиологических групп. В частности, базидиомицеты, такие как *Steccherinum ochraceum* и *Peniophora lycii* (дереворазрушающие сапротрофы), *Crucibulum laeve* (подстилочный сапротроф) и *Agrocybe praecox* (почвенный или гумусовый сапротроф), благодаря активным мультиферментным комплексам, потенциально могут быть эффективными деструкторами этих соединений [2–4].

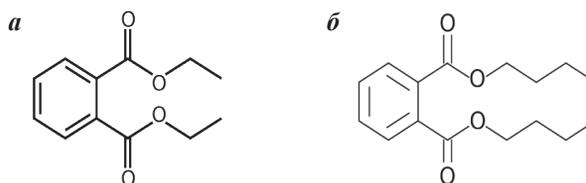


Рис. 1. Структура диэтилфталата ДЭФ (а) и дибутилфталата ДБФ (б)

В настоящей работе оценивали скорость роста и общую оксидазную активность грибов на солодовом агаре, содержащем 0,5; 1,0 и 1,5 г/л ДЭФ/ДБФ. Также оценивали деструкцию ЭФК в процессе глубинного культивирования в присутствии ДБФ с помощью анализа методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) дихлорметановых экстрактов культуральной жидкости (КЖ) грибов.

Показано снижение скорости роста всех грибов на агаризованной среде при добавлении фталатов (рис. 2, 3). ДЭФ сильнее ингибировал рост всех грибов по сравнению с ДБФ. При этом только *P. lycii* способен к росту на среде с максимальной (1,5 г/л) концентрацией ДЭФ (рис. 2, Б). Следует отметить повышение оксидазной активности при росте на среде с ДЭФ для *A. praecox* и на среде с ДБФ для *C. laeve* по сравнению с ростом на контрольных средах без фталатов. Кроме того, *P. lycii* полностью деградирует ДБФ в течение 20 дней с образованием метаболитов (рис. 4). Скорость деструкции ДЭФ грибом *P. lycii* была значительно ниже по сравнению с ДБФ, что коррелирует со скоростью роста на твердых агаризованных средах в присутствии данных ЭФК. Анализ ТСХ показал наличие в КЖ нескольких продуктов (рис. 4), идентификация которых будет проведена на следующем этапе работы.

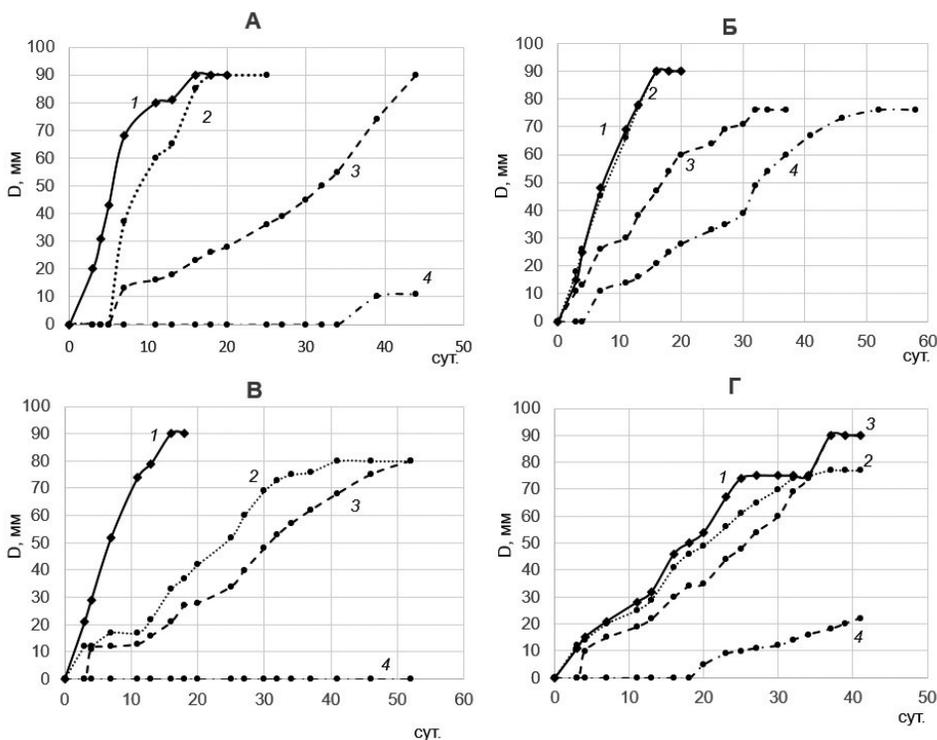


Рис. 2. Кривые роста грибов на среде с ДЭФ: А – *S. ochraceum*; Б – *P. lycii*; В – *C. laeve*; Г – *A. praecox*; 1 – контрольная среда без ЭФК; 2 – среда с 0,5 г/л ДЭФ; 3 – среда с 1 г/л ДЭФ; 4 – среда с 1,5 г/л ДЭФ

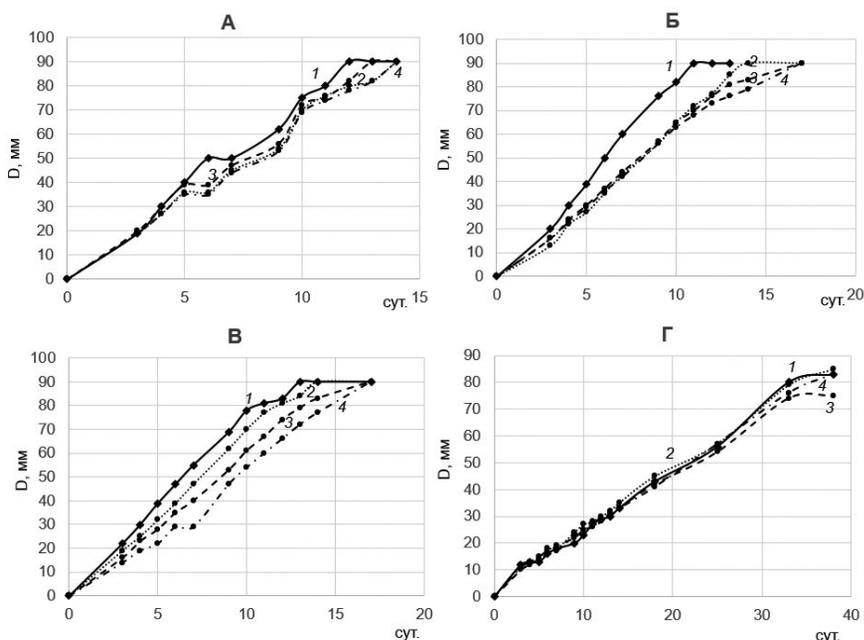


Рис. 3. Кривые роста грибов на среде с ДБФ: А – *S. ochraceum*; Б – *P. lycii*; В – *C. laeve*; Г – *A. praecox*; 1 – контрольная среда без ЭФК; 2 – среда с 0,5 г/л ДБФ; 3 – среда с 1 г/л ДБФ; 4 – среда с 1,5 г/л ДБФ

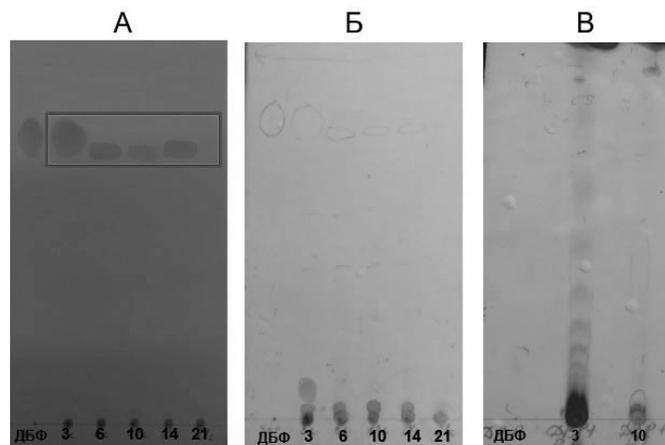


Рис. 4. ТСХ экстрактов культуральной жидкости *P. lycii*, выращенной на среде с добавлением 1 г/л ДБФ, на 3, 6, 10, 14 и 21 сут. в системе ДХМ/Гексан (А – в ультрафиолете, Б – проявка ванилином), и на 3 и 10 сут. в системе ацетон/хлороформ (В – проявка ванилином, показана область ниже исходного ДБФ)

Таким образом, грибы белой гнили способны к деградации фталатов, эффективность которой зависит от ферментативной системы конкретного рода. Результаты работы могут быть использованы для разработки технологии утилизации эфиров фталевой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-14-00306).

Список литературы

1. Wang Y., Qian H. Phthalates and their impacts on human health // *Healthcare*. 2021. V. 9. P. 603. doi: 10.3390/healthcare9050603.
2. Moiseenko K. V., Savinova O. S., Vasina D. V., Kononikhin A. S., Tyazhelova T. V., Fedorova T. V. Laccase Isoenzymes of *Trametes hirsuta* LE-BIN072: Degradation of industrial dyes and secretion under the different induction conditions // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2018. V. 54 (9). P. 834–841. doi: 10.1134/S0003683818090090.
3. Glazunova O. A., Moiseenko K. V., Savinova O. S., Fedorova T. V. Purification and characterization of two novel laccases from *Peniophora lycii* // *Journal of Fungi*. 2020. V. 6 (4). Article 340. doi:10.3390/jof6040340.
4. Moiseenko K., Glazunova O., Shakhova N., Savinova O., Vasina D., Tyazhelova T., Psurtseva N., Fedorova T. Fungal adaptation to the advanced stages of wood decomposition: Insights from the *Steccherinum ochraceum* // *Microorganisms*. 2019. V. 7 (11). Article 527. doi: 10.3390/microorganisms7110527.

УДК 669.055:669.71. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.99.32.127

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ФТОРИДНЫМИ И ОКСИДНЫМИ ШЛАКАМИ

Т. В. Осинкина¹, С. А. Красиков¹, Е. М. Жилина¹, А. С. Русских¹, И. В. Кузнецов², М. Ю. Каленова²
(1 – ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, sankr@mail.ru;
2 – АО «ВНИИХТ», г. Москва, Россия, ivan7501966@mail.ru)

В настоящее время в связи с образованием существенных объемов отходов атомных станций вопросы их переработки являются общемировой проблемой экологической безопасности. В качестве основного конструкционного материала для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) в российских ядерных реакторах применяются преимущественно циркониевые сплавы. После разборки и рубки конструкций отработанных ТВЭЛов оболочка отделяется от топливной композиции и поступает на азотнокислотную отмывку. После сушки образовавшаяся «шелуха», загрязненная следами компонентов отходов ядерных реакторов и продуктами нейтронной активации, складывается в хранилище «навалом» и пересыпается глиноземом. Низкая насыпная плотность и необходимость внесения наполните-

ля снижают эффективность использования объема хранилища. Поверхностный характер загрязнения несет угрозу выхода радионуклидов в окружающую среду при нештатной ситуации. Таким образом, существующий способ обращения с металлическими радиоактивными отходами (РАО) не отвечает современным требованиям экологической безопасности и ограничен объемом используемых для этих целей хранилищ.

Перспективным решением проблемы является создание технологии переработки циркониевых оболочек методом индукционного шлакового переплава в холодном тигле (ИШП-ХТ), сочетающей их компактирование и дезактивацию. Важнейшее преимущество способа заключается в простоте его интеграции в радиохимическое производство и получение металлической матрицы максимально возможной плотности, близкой к теоретической. Ключевыми факторами, влияющими на эффективность процесса переплава, являются составы металлической и шлаковой фаз, соотношение металл/флюс, температура плавки. Целью настоящей работы являлась оценка вероятности перехода компонентов сплава Э110 (99% Zr – 1% Nb) в шлаковую фазу при проведении процесса переплава оболочек ТВЭЛов с использованием различных флюсующих композиций.

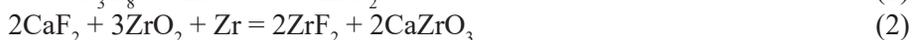
Термодинамическое моделирование [1–3] распределения элементов при взаимодействии цирконий-ниобиевого сплава с расплавленными средами выполнялось с использованием программы HSC-6.1 [4], работа которой основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы и позволяет рассчитать равновесный состав продуктов взаимодействия в многокомпонентных композициях. В программе задается исходный состав шихты, а также изменение температуры или концентрации одного из веществ. Расчеты выполняли для сплавов массой 100 кг, интервала температур 1000–2000 °С, давления 1 атм. и соотношения металла и флюса 10:1. Моделирование взаимодействий цирконий-ниобиевого сплава выполнялось для расплавленных флюсов, составы которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Составы флюсов

№ п. п.	Состав флюса, масс. %						Примечание
	CaF ₂	MgF ₂	BaF ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	
1	54,8	45,2	–	–	–	–	Эвтектика (T _{плав} ~1000 °С)
2	33,4	–	66,6	–	–	–	Эвтектика (T _{плав} ~1000 °С)
3	–	–	–	19,5	2,5	78	(T _{плав} ~1700 °С)
4	–	–	–	26,2	16,6	57,2	(T _{плав} ~1700 °С)

Как видно из рисунка 1 и таблиц 2 и 3, при взаимодействии сплава Zr – 1% Nb с фторидным флюсом CaF₂ – MgF₂ состав металла должен изменяться очень незначительно, и возможен переход в шлак циркония в виде ZrF₂ и ZrO₂, а ниобия в форме NbO и NbO₂. При температурах более 1200 °С переход ниобия в шлак происходит преимущественно в виде NbO. В газовую фазу при температурах более 1800 °С вероятен переход ниобия в виде соединения NbOF₃(g). Образование вышеперечисленных соединений циркония и ниобия может происходить вследствие присутствующих на поверхности сплава загрязнений в виде, например, оксидных соединений урана U₃O₈ в количестве 180 мкг на 1 г оболочки и, соответственно, вероятности протеканий реакций (1–6):



Взаимодействие сплава Zr – 1% Nb с флюсом CaF₂ – BaF₂ (табл. 2 и 3) характеризуется незначительным переходом в шлак соединений циркония в виде ZrF₂, ZrO₂, BaZrO₃, а ниобия в форме NbO, NbO₂, NbO₂F. Также как и при реакциях сплава с CaF₂ – MgF₂, при температурах более 1200 °С переход ниобия в шлак происходит преимущественно в виде NbO. В газовую фазу вероятен переход ниобия в виде соединения NbOF₃(g). Здесь, кроме реакций (1–6), возможно протекание реакции (7):



При взаимодействии сплава Zr – 1% Nb с оксидным шлаком 3 (табл. 1) возможен незначительный переход в шлак циркония в виде ZrO_2 и $CaZrO_3$, а ниобия в форме NbO, NbO_2 (рис. 2, табл. 2 и 3). Взаимодействие цирконий-ниобиевого сплава с оксидным шлаком 4 (табл. 1) характеризуется подобными тенденциями по изменениям состава сплава и распределению элементов между продуктами (табл. 2 и 3).

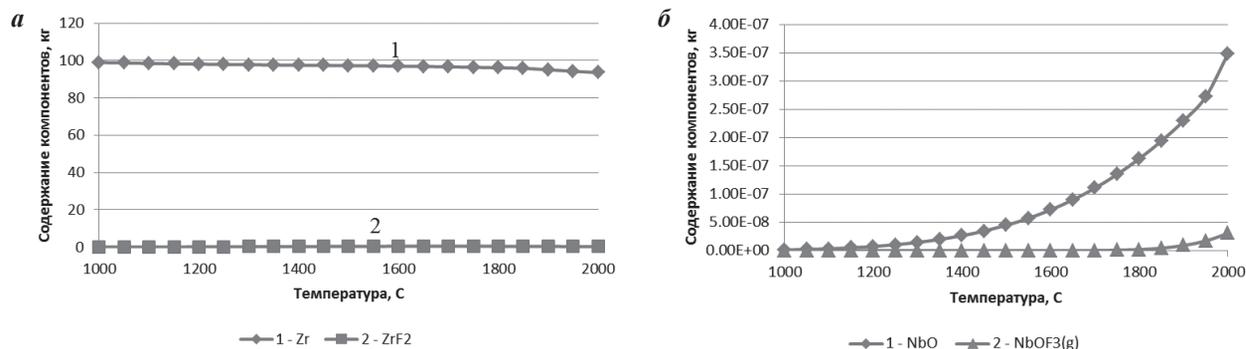


Рис. 1. Распределение циркония (а) и ниобия (б) при взаимодействии сплава Zr – 1% Nb с флюсом 1 (табл. 1) в соотношении металл: флюс 10:1. Металл: Zr. Шлак: ZrF_2 , NbO. Газ: $NbOF_3(g)$

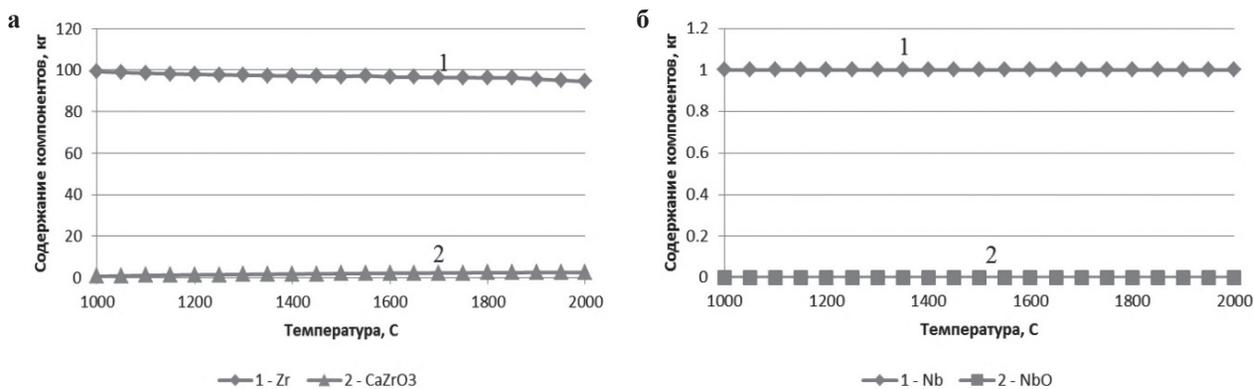


Рис. 2. Влияние температуры на распределение циркония (а) и ниобия (б) при взаимодействии сплава Zr – 1% Nb с флюсом 3 (табл. 1). Металл: Zr, Nb. Шлак: $CaZrO_3$, NbO

Таблица 2

Состав сплава Zr – 1% Nb после взаимодействия с шлаковыми смесями

№ шлака	Состав шлака, %	Температура °С	Zr, %	Nb, %
1	54,8 CaF_2 , – 45,2 MgF_2	1000–2000	98,98	1,02
2	33,4 CaF_2 , – 66,6 BaF_2	1000–2000	98,99	1,01
3	19,5 CaO – 2,5 MgO – 78 Al_2O_3	1000–2000	98,85	1,15
4	26,2 CaO – 16,6 MgO – 57,2 Al_2O_3	1000–2000	98,93	1,07

Таблица 3

Распределение циркония и ниобия по продуктам при взаимодействии сплава Zr – 1% Nb с шлаковыми смесями

№	Состав шлака, масс. %	Температура, °С	Zr, %		Nb, %	
			металл	шлак	металл	шлак
1	54,8 CaF_2 , —5,2 MgF_2	1000–2000	99,578	0,422	99,999	< 0,001
2	33,4 CaF_2 , –66,6 BaF_2	1000–2000	99,944	0,056	99,999	< 0,001
3	19,5 CaO – 2,5 MgO – 78 Al_2O_3	1000–2000	98,980	1,020	99,994	0,006
4	26,2 CaO – 16,6 MgO – 57,2 Al_2O_3	1000–2000	99,016	0,984	99,995	0,005

Таким образом, термодинамическое моделирование показало, что взаимодействие сплава Zr – 1% Nb с фторидными и оксидными системами предполагает незначительное растворение металла в шла-

ковой фазе. Это обусловлено окислительно-восстановительным взаимодействием циркония и ниобия со следами ядерного топлива, представленными преимущественно урансодержащими оксидными фазами. Вместе с тем возможность прямого окисления сплава Э110 компонентами выбранных фторидных и оксидных флюсоующих композиций не выявлена, что указывает на их селективность.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Список литературы

1. Моисеев Г. К. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений / Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 137 с.
2. Моисеев Г. К. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин, Л. А. Маршук, Н. И. Ильиных. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 233 с.
3. Моисеев Г. К. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов / Г. К. Моисеев, Г. П. Вяткин, Н. М. Барбин, Г. Ф. Казанцев. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2002. 166 с.
4. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006. P. 448.

УДК 519.876.5:622.276.6. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.89.98.128

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕОДНОРОДНЫЙ ПЛАСТ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Л. Е. Ленченкова¹, Р. Н. Якубов¹, В. В. Челноков², Н. С. Ленченков²

*(1 – ФГБОУ ВО УГНТУ, г. Уфа, Россия, lenchenkova@mail.ru; 2 – ФГБОУ ВО РХТУ
им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия)*

В настоящее время солянокислотное воздействие является основным методом интенсификации добычи нефти из карбонатных коллекторов. Однако по мере роста обводненности продукции скважин эффективность этого вида воздействия в неоднородных карбонатных коллекторах снижается по причине более значительного увеличения притока воды, чем нефти. Для повышения успешности кислотного воздействия на неоднородный пласт следует применять комплексные технологии, подразумевающие предварительное блокирование высокопроницаемых водонасыщенных интервалов и отклонение кислотного раствора в низкопроницаемые нефтенасыщенные зоны карбонатного коллектора [1, 2]. В качестве водоизолирующих композиций могут применяться различные полимерные, гелеобразующие композиции, эмульсионные, пенные системы и другие [3].

Прогнозирование эффективности комплексного воздействия является частью процесса проектирования геолого-технического мероприятия и позволяет обоснованно выбрать скважины-кандидаты и рассчитать оптимальные параметры воздействия [4, 5]. Наиболее точным и предпочтительным с научной точки зрения подходом к прогнозированию эффективности является применение численных моделей, поскольку, по своей сути, они являются математическим описанием физических процессов, происходящих в пластовой системе.

Авторами разработан гидродинамический симулятор околоскважинного пространства пласта, позволяющий моделировать водоизоляционные работы (предварительное блокирование обводненных интервалов) и кислотное воздействие. Последовательная реализация этих этапов позволяет описать технологический процесс комплексного воздействия [6].

Областью моделирования является околоскважинное пространство слоисто-неоднородного обводненного пласта. Важно отметить учет анизотропии фильтрационных свойств по вертикали и внутрипластовых перетоков между пропластками различной проницаемости, что позволяет:

– учесть влияние изменения реологических характеристик в процессе закачки водоизолирующих композиций на их размещение в пласте;

- учесть влияние изменения фильтрационно-емкостных свойств призабойной зоны в процессе закачки солянокислотного раствора на перенаправление потоков кислоты;
- корректно описать процессы фильтрации нефти и воды в измененной околоскважинной зоне и спрогнозировать динамику дебитов по нефти и воде после комплексного воздействия.

Расчетная сетка представляет собой трехмерную декартову сетку, размер ячеек не превышает 1 м. Рассматривается двухфазная фильтрация (нефть и вода), что позволяет описать процессы закачки и размещения водоизолирующих композиций (на водной основе) и водных растворов кислот.

Модель водоизоляционного воздействия описывается уравнениями неразрывности:

$$\frac{dm}{dt} + \text{div}(\bar{v}) = q - \gamma \cdot C \cdot (1 - m) \cdot S_w, \quad (1)$$

$$\frac{d(m \cdot S_w)}{dt} + \text{div}(\bar{v} \cdot f(S_w)) = q \cdot S_w - \gamma \cdot C \cdot (1 - m) \cdot S_w, \quad (2)$$

$$\frac{d(m \cdot C_p \cdot S_w)}{dt} + \text{div}(\bar{v} \cdot C_p \cdot f(S_w)) = q \cdot C_p. \quad (3)$$

Для описания солянокислотного воздействия добавляются еще два уравнения:

$$\frac{d(m \cdot C_a \cdot S_w)}{dt} + \text{div}(\bar{v} \cdot C_a \cdot f(S_w)) = q \cdot C_a \cdot S_w - \gamma \cdot C_a \cdot (1 - m) \cdot S_w, \quad (4)$$

$$\frac{dm}{dt} = -\beta_C \cdot \gamma \cdot C_a \cdot (1 - m), \quad (5)$$

где m – пористость, д.е.; S_w – водонасыщенность, д.е.; v – скорость фильтрации, м/с; q – темп закачки, м³/с; C_p – концентрация активного полимера в водоизолирующей композиции, д.е.; C_a – концентрация кислоты в растворе, д.е.; γ – константа скорости реакции, β_C – объемная мощность растворения породы; $k_o(S_w)$ и $k_w(S_w)$ – относительные фазовые проницаемости для нефти и воды соответственно, д.е.; μ_o и μ_w – коэффициенты динамической вязкости нефти и воды соответственно, Па·с.

Представленные уравнения позволяют описать процессы фильтрации технологических и пластовых жидкостей в призабойной зоне пласта. Модели флюидов, описывающие изменение реологических, структурно-механических характеристик жидкостей, модель порового пространства и его изменения в результате кислотного воздействия, принимаются по результатам экспериментальных исследований для конкретных геолого-физических условий.

Совместное решение представленных и предложенных уравнений позволило создать симулятор комплексного воздействия на неоднородный карбонатный пласт, позволяющий выполнять точные прогнозные расчеты эффективности для различных геолого-физических условий пласта и технологических параметров воздействия.

Целью прогнозирования эффективности воздействия является подбор скважин-кандидатов и оптимизация параметров процесса, влияющих как на технологическую, так и на экономическую эффективность процесса в конкретных геолого-физических условиях эксплуатации скважины. К таким параметрам относятся:

- объемы реагентов (гелеобразующей композиции, кислотной композиции, оторочек продавовочных жидкостей);
- скорости закачки реагентов;
- компонентный состав и соответствующие регулируемые (наперед заданные) реологические и структурно-механические свойства гелеобразующей композиции;
- режим работы скважины после воздействия, соответствующий максимальной дополнительной добыче нефти и ограничению притока воды.

Оптимизация целевой функции или нескольких функций (прирост дебита нефти, снижение обводненности, дополнительная добыча нефти, интегральное снижение добычи воды, NPV) осуществляется путем многовариантных модельных расчетов. В связи с большим количеством входных переменных параметров и их значений количество расчетов при простом подходе с перебором может достигать нескольких тысяч. В таких случаях актуально применение оптимизационных алгоритмов. Наиболее перспективными для рассматриваемой задачи являются вдохновленные природой алгоритмы. Эвристические бионические стохастические алгоритмы оптимизации многоэкстремальных функций вещественных переменных, называемые стайными или роевыми, основанные на имитации коллек-

тивного поведения различных животных, продемонстрировали свою эффективность на всевозможных тестовых задачах и активно используются при решении практических задач. К ним относятся алгоритм летучих мышей, алгоритм поиска кукушек, алгоритм светлячков, алгоритм стай волков, алгоритм роя пчел, алгоритм стаи птиц.

Авторами на языке программирования Python реализован модуль оптимизации для модели комплексного воздействия с применением алгоритма стаи птиц, основанном на V-образной форме стаи перелетных птиц, которая минимизирует затрачиваемую на полет энергию. Это относительно новый алгоритм, доказавший свою эффективность в решении ряда оптимизационных задач (квадратичная задача о назначениях, задача о рюкзаке, задача планирования для поточной линии) [7, 8].

Применение этого алгоритма для максимизации экономической эффективности (NPV) комплексного воздействия позволяет определить оптимальные параметры воздействия на неоднородный карбонатный коллектор на основе разработанной гидродинамической модели.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24086.

Список литературы

1. Лысенков А. В., Якубов Р. Н., Максимов Е. А., Сахибгареев А. К. Особенности и перспективы разработки карбонатных коллекторов // Сервисные услуги в добыче нефти. Материалы научно-технической конференции. Уфимский государственный нефтяной технический университет. 2014. С. 97–102.
2. Хисамутдинов Н. И., Владимиров И. В., Сагитов Д. К., Абдульмннов С. Х. Моделирование процессов нефтеизвлечения из анизотропного пласта при различных режимах разработки залежи // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2010. № 1. С. 5–7.
3. Храмов Р. А., Персиянцев М. Н., Ленченкова Л. Е., Ганиев Р. Р. Применение гелеобразующих составов на основе алюмосиликатов на Красноярском месторождении // Нефтяное хозяйство. 1998. № 11. С. 44–46.
4. Бутусов О. Б., Мешалкин В. П. Компьютерное моделирование нестационарных газовых потоков в сложных трубопроводах кругового сечения // Теоретические основы химической технологии. 2008. Т. 42, № 1. С. 88–99.
5. Мешалкин В. П., Панченко С. В., Панченко Д. С., Меньшиков В. В., Казак А. С. Компьютерное моделирование тепло-массообменных процессов в рудовосстановительном электротермическом реакторе // Теоретические основы химической технологии. 2015. Т. 49, № 5. С. 510–516.
6. Якубов Р. Н., Ленченкова Л. Е., Акчуринов Х. И., Шадрин П. Н. Применение элементов гидродинамического моделирования в процессах интенсификации добычи нефти из сложнопостроенных нефтяных коллекторов // XII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики: сборник трудов в 4 т. 2019. С. 419–421.
7. Duman E., Uysal M., Alkaya A. F. Migrating Birds Optimization: A New Meta-heuristic Approach and Its Application to the Quadratic Assignment Problem // Di Chio C. et al. (eds) Applications of Evolutionary Computation. EvoApplications 2011. Lecture Notes in Computer Science. Vol. 6624. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.
8. Hasan Makas, Nejat Yumusak. Balancing exploration and exploitation by using sequential execution cooperation between artificial bee colony and migrating birds optimization algorithms // Turk J Elec Eng & Comp Sci. 2016. V. 24 P. 4935–4956.

УДК 628.477.2:661.185. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.82.76.129

РАСТВОРЕНИЕ И БЕЗОТХОДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РЕЗЕРВУАРНЫХ НЕФТЕШЛАМОВ

*А. Л. Максимов¹, А. Ю. Цивадзе², А. Я. Фридман², Б. П. Туманян³, А. К. Новиков²,
Т. С. Кучинская¹, Р. А. Баринов², О. В. Карина³*

(1 – Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия, kuchinskaya@ips.ac.ru; 2 – Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия; 3 – РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, г. Москва, Россия)

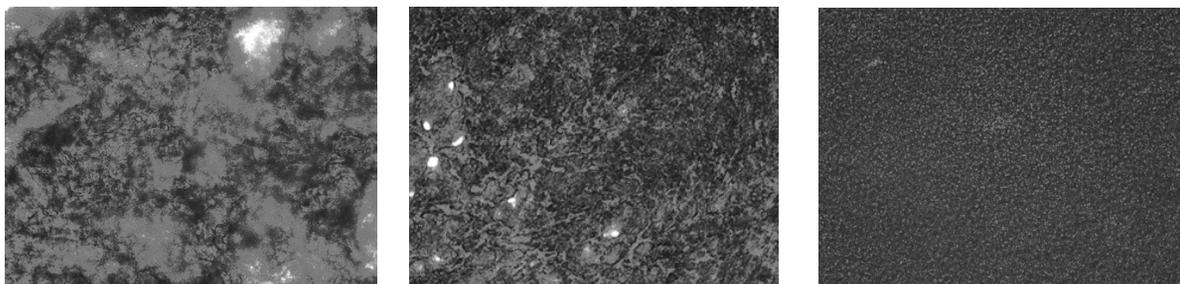
Резервуарные нефтешламы являются отходом добычи и транспортировки нефти. В настоящее время количество нефтешламов, накопленных годами в отстойниках и амбарах, достигло миллионов тонн и постоянно увеличивается. В этой связи разработка процессов растворения шламов для их извлечения и глубокой переработки является актуальной проблемой. Для этого существуют растворители, пред-

ставленные многокомпонентными водными растворами, включающими ионогенные ПАВ, полиамфолиты, флокулянты и комплексообразующие реагенты. Традиционно из растворов извлекают нефть, а отработанные растворы не используются. В настоящем сообщении проведено обобщение исследований [1, 2], выполненных по проекту РФФИ, в результате которых были разработаны растворители для резервуарных нефтешламов и их безотходная переработка в синтетическую нефть, в композиции экологически безопасных ПАВ или бактерицидных ПАВ, а также в концентраты для получения ванадия, никеля и порфиринасодержащих люминофоров.

В растворителе в качестве ионогенного ПАВ использовали натриевые соли иминодиацетатных производных триглицеридов жирных кислот, полиамфолита со свойствами флокулянта – натриевые соли иминодиацетатных производных мукосахаридов (аналогов гиалуроновых кислот), а в качестве комплексообразующего реагента – натриевые соли аминокислот. Изготовление концентрата растворителя включает синтез детергента «Поликомплексон» [3], состоящего из натриевых солей иминодиацетатных производных триглицеридов жирных кислот и производных мукосахаридов, и его растворение в композиции жидких гидратов натриевых солей аминокислот (композиция АК-3Э). Были исследованы три варианта растворителя, содержащего 15% натриевых солей аминокислот и 2,5%, 5% и 10%.

Для исследований использовали шлам, содержащий серу – 4,67%, ванадий – 0,029%, никель – 0,0077%, асфальтены – 9,7%. При УФ-облучении шлама наблюдается желтое свечение, источником которого являются люминофорные металлопорфириновые координационные группировки в структурах смол и асфальтенов.

Определение растворяющей способности растворителей проводили следующим образом: образцы шлама известной массы наносили на поверхность металлических пластин, которыми перемешивали пробу растворителя до постоянной массы. В случае растворителя с 2,5%-м содержанием поликомплексона получена эмульсия с содержанием шлама 22,4% (образец I), растворителя с 5%-м содержанием поликомплексона – эмульсия с содержанием шлама 45,3% (образец II) и растворителя с 10%-м содержанием поликомплексона – эмульсия с содержанием шлама 69% (образец III). На рисунке 1 приведены микрофотографии водно-нефтяных эмульсий.



образцы:

I

II

III

Рис. 1. Микрофотографии эмульсий, увеличение в 40 раз

Как видно из рисунка 1, с увеличением концентрации натриевых солей в растворителе происходит уменьшение количества крупных агломератов. Таким образом, эмульсия представляет собой коллоидный раствор, в котором частицы диспергированы в водном растворе. Установлено, что в нем имеются соли натрия, кальция, магния и железа, но отсутствуют соли аминокислот и производные триглицеридов и мукосахаридов, а также серосодержащие соединения, соединения ванадия и никеля. Это указывает на то, что частицы состоят из компонентов шлама, производных триглицеридов и мукосахаридов и солей аминокислот.

На ИК-спектре образца II (рис. 2) в спектрах реагента и шлама появилась полоса около 3429 см^{-1} , что указывает на то, что в частицах имеется развитая система водородных связей. В области колебаний карбоксильных групп в анионах аминокислот и иминодиацетатных производных вместо полос 1595 и 1420 см^{-1} в спектре реагента и в спектре II появились полосы 1576 , 1533 , 1450 , 1441 , 1421 см^{-1} . Вместо полос колебаний эфирных групп в производных триглицеридов 1114 и 1072 см^{-1} в спектре реагента образца II появилась полоса 1107 см^{-1} . Указанные изменения можно объяснить участием этих групп в формировании системы водородных связей. В области $900\text{--}350\text{ см}^{-1}$ наблюдается сложная широкая полоса с максимумом около 750 см^{-1} . Это возможно в случае образования молекулярных комплексов, в которых молекулы парафинов, асфальтенов и смол связаны с углеводородными и полисахаридными

радикалами. На их поверхности сосредоточены иминодиацетатные группировки бифильных производных триглицеридов, с которыми связываются молекулы флокулянта. Они являются производными гиалуроновых и сиаловых кислот и состоят из 6400–65000 целлобиозных групп.

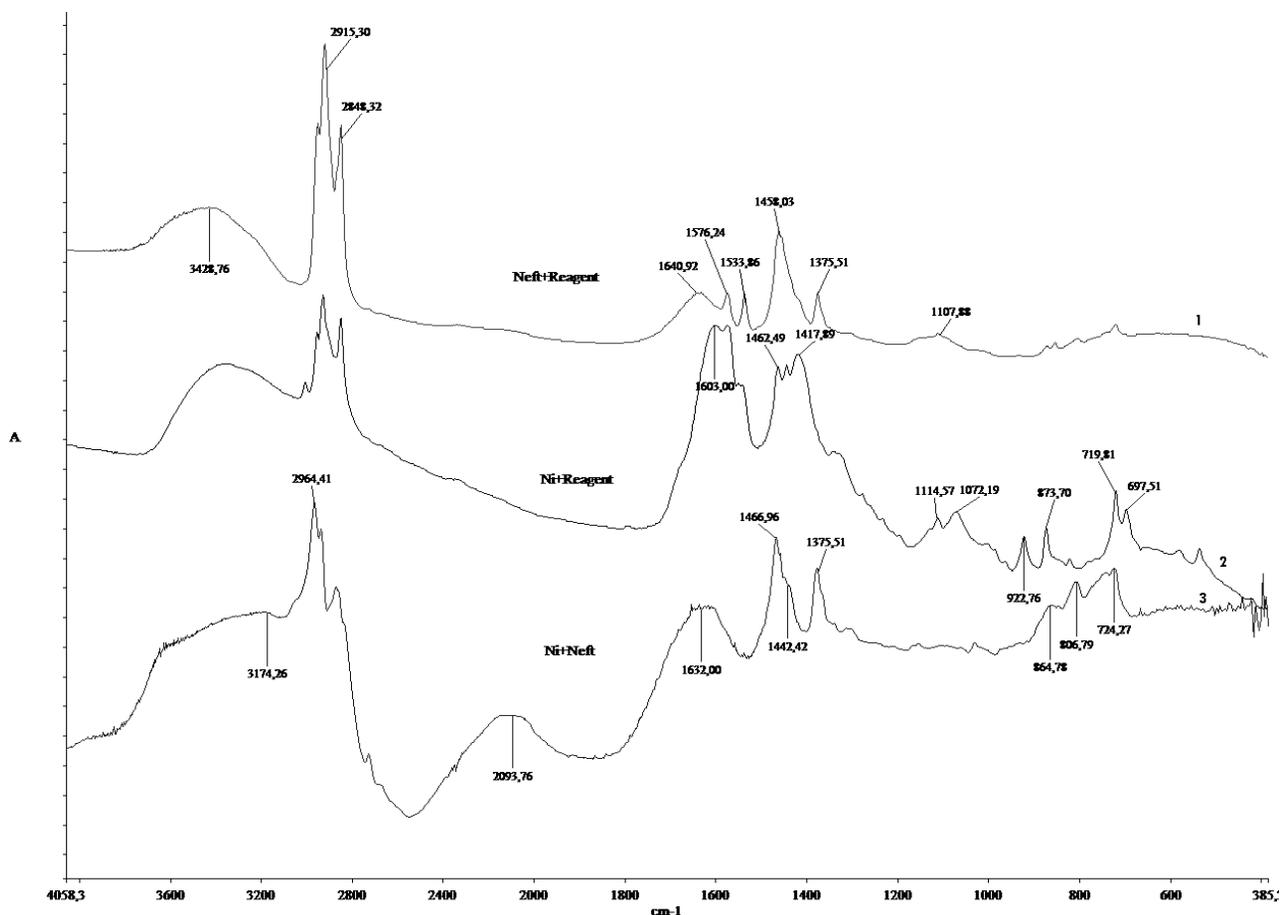


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – образец II; 2 – растворитель; 3 – шлам

При УФ-облучении частиц появляется яркое желтое свечение с фиолетовым оттенком, которое вызвано люминесценцией V и Ni порфириновых комплексов. Было обнаружено, что частицы перегоняются с паром без изменения состава. При pH < 4 эмульсия распадается на тяжелую высоковязкую нефть и водный раствор. Исходя из того, что в нефти присутствуют все компоненты шлама и производные триглицеридов, последующая переработка эмульсии была направлена на проведение обессеривания и удаления комплексов V и Ni, уменьшения плотности и вязкости нефти.

Первой стадией переработки было каталитическое превращение серосодержащих соединений в сульфокислоты. В эмульсию добавляли NaOH из расчета 2 моля на один моль серы и прорабатывали паром в установке, включающей дефлегматор с железным катализатором и обратный холодильник. В шламе полиароматические соединения связаны через серосодержащие компоненты, которые в результате превращаются в сульфокислоты, и происходит разуплотнение.

Следующая стадия переработки – синтез иминодиацетатных производных смол и асфальтенов, которые способны связать ионы Ni и V в более устойчивые комплексы по сравнению с порфириновыми. В эмульсию добавляли формалин из расчета 1 моль формальдегида на 1 моль соли аминокислоты, затем прорабатывали паром, после чего добавили натриевую соль монохлоруксусной кислоты и NaOH из расчета 1 моль на 1 моль соли аминокислоты. После проработки паром в частицах отсутствуют соли аминокислоты и монохлоруксусной кислот, что свидетельствует об образовании метиламинокислотных производных смол и асфальтенов по реакции Маниха и их превращении в метилиминодиацетатные производные. В УФ-излучении появляется красное свечение эмульсии, характерное для люминесценции порфиринов. На основании строения асфальтенов можно предположить, что в метилиминодиацетатных производных имеются структурные аналоги этилендиаминтетраацетат- и диэтилентриаминпентаацетат-ионов. Константы устойчивости комплексов металлов с этими лигандами существенно больше, чем с порфиринами.

Последующая стадия – водородный реформинг частиц в сорбирующих водородпроизводящих матрицах с электрон-ионным мостиком, направленный на превращение сульфокислот в сульфит натрия, деструкцию асфальтенов и транспортирование комплексов металлов и порфиринов из эмульсии в специальные растворы – коллекторы. Проработку проводили при заданном токе, равном 100 А, скорость образования водорода 0,051 ммоль/с. Комплексы металлов через проводник были перенесены из эмульсии в анализ, а порфирины и сульфит-ионы в катализ. Сера, металлы и порфирины остались в следовых количествах.

Последняя стадия – фракционирование эмульсии на синтетическую нефть и жидкий материал на основе производных триглицеридов и мукосахаридов или их металлокомплексов.

В первом случае в эмульсию добавляли щавелевую или нитрилотриуксусную кислоту до pH около 4. В результате получена синтетическая нефть плотностью 0,93–0,94 г/см³, вязкостью около 2 Па*с, не содержащая серу и металлы. Содержание асфальтенов около 3%, также имеются производные триглицеридов жирных кислот. В нефти из эмульсии I их содержание около 2%, из эмульсии II – около 5% и из эмульсии III – около 7%.

Во втором случае добавляли концентрированный раствор аммиака меди и отделяли нефть от водной фазы. В результате получена синтетическая нефть, плотность которой около 0,86 г/см³, вязкость около 1,8 Па*с, не содержащая серу и металлы. Содержание асфальтенов около 3%. В ней отсутствуют производные триглицеридов жирных кислот. Водная фаза представляет собой композицию бактерицидных комплексов со свойствами ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24137 мк.

Список литературы

1. Цивадзе А. Ю., Фридман А. Я., Волощук А. М., Морозова Е. М., Соколова Н. П., Бардышев И. И., Горбунов А. М., Новиков А. К., Петухова Г. А., Полякова И. Я., Титова В. Н., Явич А. А. Реакционные электрохимические матрицы на основе электропроводных ионопроводящих адсорбционно-активных тканей // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 1. С. 46.
2. Максимов А. Л., Цивадзе А. Ю., Фридман А. Я., Новиков А. К., Петрухина Н. Н., Шабанов М. П., Полякова И. Я., Горбунов А. М., Наранов Е. Р. Использование поликомплексонов для отмывки поверхностей от резервуарных нефтешламов с извлечением нефти // Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 317.
3. Цивадзе А. Ю., Максимов А. Л., Фридман А. Я., Туманян Б. П., Новиков А. К., Горбунов А. М., Шабанов М. П., Кучинская Т. С., Бурыхина Е. С. Переработка резервуарного нефтешлама методом гидротермического диспергирования с помощью поликомплексонов и солей аминокислот // Химия и технология топлив и масел. 2020. Т. 2. С. 48–51.
4. Цивадзе А. Ю., Фридман А. Я., Максимов А. Л., Новиков А. К., Полякова И. Я., Горбунов А. М., Петрухина Н. Н., Шабанов М. П. Дeterгент из иминодиацетатных производных жиров и полимукосахаридов щелочных гидролизатов белкосо-державших отходов // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 3. С. 327–333.
5. Цивадзе А. Ю., Фридман А. Я., Максимов А. Л., Новиков А. К., Полякова И. Я., Горбунов А. М., Петрухина Н. Н., Шабанов М. П., Титова В. Н., Явич А. А. Композиция поликомплексонов – реагент нового поколения для переработки тяжелой высоковязкой нефти // Universum: хим. биол. 2019. Т. 65. № 11.

УДК 66.092-977. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.39.47.130

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОУГЛЕЙ

М. В. Пензик, А. Н. Козлов

*(ФГБУН Институт систем энергетики имени Л. А. Мелентьева СО РАН, г. Иркутск, Россия,
penzik@isem.irk.ru)*

В настоящее время наблюдается рост объемов образующихся древесных отходов на территории нашей страны, и к 2030 году они могут составить 100–189,3 млн м³ [1]. При этом данный прогноз учитывает образование отходов в структуре лесоперерабатывающего комплекса России. Однако к общему объему следует отнести отходы мебельных производств (опилки, обрезки фанеры и ламинированной

древесно-стружечной плиты), строительный и бытовой мусор (старая мебель, конструкционные материалы из древесины).

Древесные отходы являются значимым энергетическим ресурсом как непосредственно – в качестве топлива для выработки энергии (тепловой, электрической), так и в качестве сырья для производства жидких топлив и других ценных химических соединений. В таблице 1 сопоставлена эффективность разных процессов термохимической утилизации биомассы и угля [2].

Таблица 1

Энергетическая эффективность процессов термохимической конверсии биомассы и угля

Процесс	Продукция	Энергетическая эффективность, %	
		Биомасса	Уголь
Прямое сжигание	Электричество	25	35
Быстрый пиролиз	Биотопливо, газы, уголь	37–45	40–50
Газификация	Синтез газ	50–60	55–65

Одним из наиболее перспективных и эффективных путей утилизации не только древесных, но и других лигноцеллюлозных отходов является термическая переработка в биоуголь (англ. – biochar) [3]. В последнее время существенно расширяется сфера применения биоугля для улучшения свойств почвы, в качестве сорбентов для очистки воды, почвы и газов от загрязнителей, в качестве катализаторов и носителей для них, для улавливания и хранения газов, для производства углеродсодержащих материалов, в качестве экологически чистого и высокоэффективного топлива для энергетики. При этом биоуголь характеризуется низкой стоимостью, его производство считается углерод-нейтральным. Нужный уровень характеристик биоугля (пористости, выхода летучих, теплотворной способности, сорбционной емкости и т. д.) можно обеспечить, варьируя условия его получения и дальнейшей модификации.

Анализ литературных данных показывает, что, несмотря на большое число исследований в области термохимической конверсии биомассы, существует нехватка системных исследований по теплофизическим и реакционным свойствам органической массы на всех стадиях конверсии, в том числе для промежуточных продуктов разложения.

Опубликовано значительное количество работ, в которых изучены физико-химические свойства биоуглей, полученных из различного исходного сырья и в различных условиях. В большинстве работ образцы биоугля получены нагреванием исходного сырья с заданной скоростью до определенной температуры и последующей изотермической выдержкой [4–6]. Обычно время изотермической выдержки составляет 15–30 минут. При использовании установок с кипящим слоем время пребывания биомассы в зоне нагрева может составлять несколько секунд [7].

В представленной работе исследовано изменение свойств древесной биомассы при нагревании в инертных условиях и, в отличие от других исследований, образцы термически обработанной древесины получены путем нагревания до заданной температуры (200, 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400, 500 °C) с последующим быстрым охлаждением в воде. Данный подход позволяет воспроизвести условия нагревания образца в приборе термического анализа и определить изменение физико-химических характеристик древесины при термической деструкции, а также зафиксировать свойства промежуточно образующихся продуктов превращения.

На рисунке 1 представлено сравнение кривой потери веса, полученной с помощью метода термогравиметрического анализа (ТГА), и значений степени конверсии образцов древесины, полученных в лабораторной установке в условиях, идентичных условиям проведения термического анализа (инертная атмосфера, скорость нагрева 5 °C/мин).

В таблице 2 обобщены данные технического и элементного анализа исследуемых образцов: влажность (M), зольность (AC), выход летучих (VM), нелетучий углерод (FC), низшая теплотворная способность (Q), содержание углерода, водорода и кислорода (C, H, O), рассчитанные на рабочую (r), сухую (d) или сухую беззольную массу (daf).

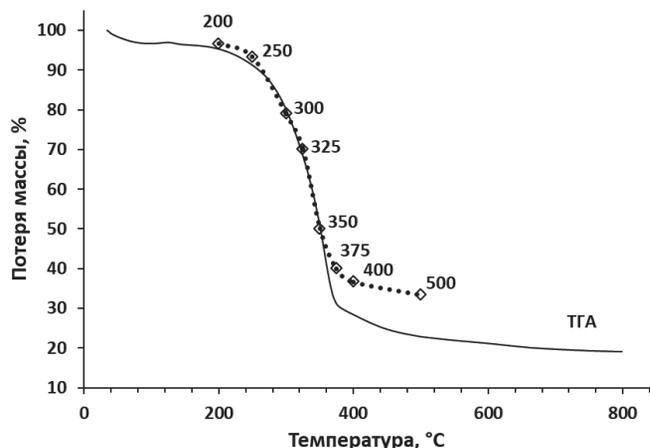


Рис. 1. Сравнение кривой потери веса, полученной с помощью ТГА, и значений степени конверсии образцов древесины, полученных в лабораторной установке

Таблица 2

Характеристики термически обработанных образцов древесины

Образец	Технический анализ (%)					Элементный анализ (%)		
	M ^r , %	AC ^d , %	VM ^{daf} , %	FC, %	Q ^d , МДж/кг	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	O ^{daf} , %
Древесина	3,12	0,17	86,8	13,03	18,84	46,6	6,32	47,08
200	5,87	0,77	87,4	11,83	18,16	47,56	5,46	46,98
250	6,49	0,66	86,3	13,04	20,95	50,6	6,56	42,84
275	5,46	0	86,7	13,3	19,52	51,62	5,07	43,31
300	4,41	1,01	81,8	17,19	22,09	55,18	5,84	38,98
325	1,97	0	78,3	21,7	24,22	61,45	5,27	33,28
350	3,2	1,32	59,9	38,78	27,75	67,44	5,93	26,63
375	2,86	0	46,1	53,9	28,90	70,69	5,66	23,65
400	3,53	2,15	44,7	53,15	29,07	73,15	4,96	21,89
500	5,33	1,88	37,2	60,92	33,17	79,84	5,79	14,37

На основании полученных данных определена динамика изменения элементного состава (С, Н, О) полученных образцов термически обработанной древесины (рис. 2), определены атомные соотношения Н/С и О/С и построена диаграмма Ван-Кревелена (рис. 3). На диаграмме выделены области торрефикации (термическая обработка в неокислительной среде при температурах 200–300 °С) и карбонизации (процесс преобразования органического вещества, связанный с его обогащением углеродом).

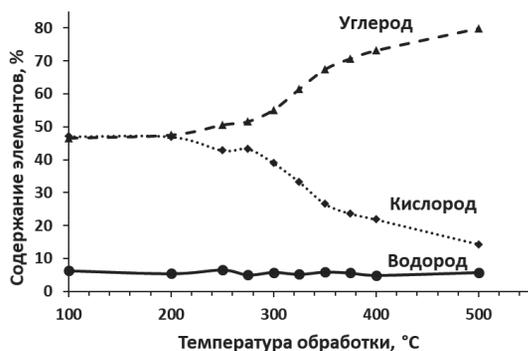


Рис. 2. Изменение содержания углерода, водорода и кислорода в зависимости от температуры обработки древесины

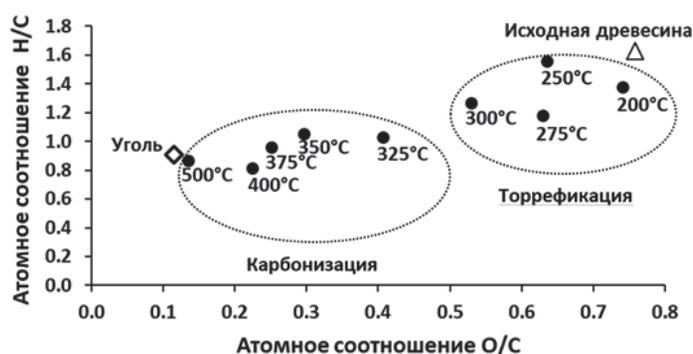


Рис. 3. Изменение содержания углерода, водорода и кислорода в зависимости от температуры обработки древесины

Полученные образцы исследованы с помощью ТГА в инертных и окислительных средах. На рисунках 4 и 5 приведены кривые потери веса в инертных и окислительных средах.

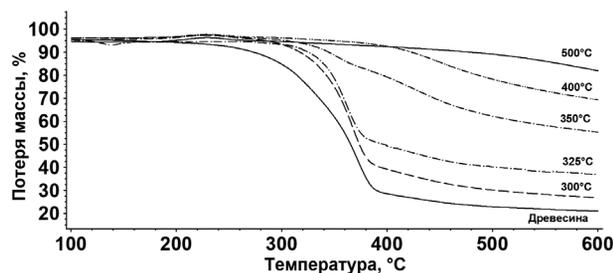


Рис. 4. ТГ-кривые исследуемых образцов в инертной среде

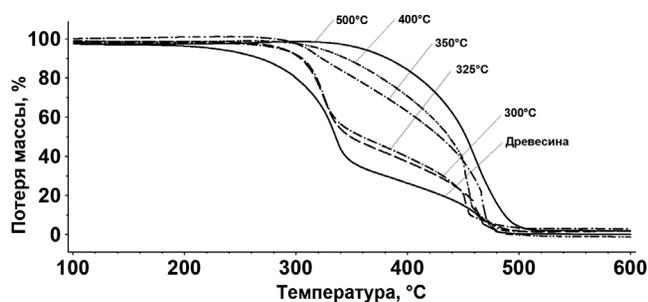


Рис. 5. ТГ-кривые исследуемых образцов в окислительной среде

Поведение образцов, полученных до 350 °С и выше этого значения, в условиях термического анализа четко различается и обозначает границу между древесиной, в которой исходные компоненты еще сохраняются (целлюлоза и лигнин), и карбонизированной древесиной, в которой содержится в основном лигнин и древесный уголь.

Разработанный подход позволяет получать детальную информацию о физико-химических свойствах промежуточных продуктов, образующихся в ходе термических превращений. Полученные результаты можно использовать для разработки новых и усовершенствования существующих технологий термохимической конверсии лигноцеллюлозного сырья.

Работа выполнена в ИСЭМ СО РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-29-24047 мк, с использованием ресурсов ЦКП «Высокотемпературный контур» (Минобрнауки России, проект № 13. ЦКП. 21.0038).

Список литературы

1. Марченко О. В., Соломин С. В., Козлов А. Н. Возможности использования древесных отходов в энергетике России // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23. №. 6. С. 17–21.
2. Lewis C. W. Efficiency improvements in bioenergy conversion systems // Energy Conversion. 1979. V. 19. №. 3. P. 125–131.
3. Wang B., Gao B., Fang J. Recent advances in engineered biochar productions and applications // Critical reviews in environmental science and technology. 2017. V. 47. №. 22. P. 2158–2207.
4. Liu Z., Han G. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis // Fuel. 2015. V. 158. P. 159–165.
5. Zhang Yan, Kuiyan Song. Thermal and chemical characteristics of torrefied biomass derived from a generated volatile atmosphere // Energy. 2018. V. 165. P. 235–245.
6. Barzegar R. et al. TGA and kinetic study of different torrefaction conditions of wood biomass under air and oxy-fuel combustion atmospheres // Journal of the Energy Institute. 2020. V. 93. №. 3. P. 889–898.
7. Kim K. H. et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*) // Bioresource technology. 2012. V. 118. P. 158–162.

УТИЛИЗАЦИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕЙ ЦИКЛОННОЙ ПЫЛИ В ДОМЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

*А. Н. Дмитриев¹, В. Г. Цикарев², Г. Ю. Витькина¹, М. С. Ялунин¹,
Е. А. Вязникова¹, Р. В. Алекторов¹, В. В. Катаев¹*

(1 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, 20procents@mail.ru;

2 – ООО «НПП ФАН», г. Екатеринбург, Россия, tsikarevv@mail.ru)

Шламы и пыль, которые образуются во время работы очистных установок, относятся к III–IV классам опасности и представляют серьезную токсическую угрозу для человека. В связи с тем, что отходы могут иметь различный по своим характеристикам состав, методы их утилизации также отличаются. В настоящее время в большей степени используется метод захоронения или складирования металлургических отходов в отвалах или шламонакопителях.

ПАО «Корпорация «ВСМПО-Ависма» является основным поставщиком титана для многих компаний мировой авиакосмической промышленности, в том числе Boeing, Airbus, Embraer. Циклонная титансодержащая пыль (ЦП) образуется и улавливается при зачистке на станках титановых полуфабрикатов алюмо-циркониевыми абразивными кругами (Al_2O_3 – 75%, ZrO_2 – 25%). Объем образования пыли при абразивной обработке составляет 500–1000 тонн в год. Циклонная пыль в основном имеет фракцию –1 мм и накапливается постепенно в «биг-бэгах» или в бункерах при обработке титановых полуфабрикатов разного химического состава, соответствующего номенклатуре титановых сплавов. Поэтому в накапливаемых слоях пыли титансодержащая часть может отличаться по содержанию легирующих элементов: алюминия, ванадия, циркония, ниобия, молибдена. Фракция пыли +0,16 мм представлена в основе частицами титана и его сплавов. Их количество зависит от вида применяемой абразивной обработки и составляет от 2 до 32% при соответственной «мягкой» и «грубой» обработке (в среднем 15–20%). Также в процессе абразивной зачистки в циклонную пыль попадают частицы абразивных кругов, увеличивая в ней содержание глинозема и оксида циркония.

Исследован фазовый состав различных фракций циклонной пыли (рис. 1, а, б, в). Наряду с диоксидом титана присутствуют оксиды титана других валентностей. Фиксируется повышенное содержание Al_2O_3 и ZrO_2 из-за попадания в циклонную пыль частиц абразивных кругов. Фазовый анализ не выявил в материале оксида ванадия, но он там присутствует из-за наличия во многих титановых сплавах ванадия, что подтверждается химическим анализом проб (табл. 1).

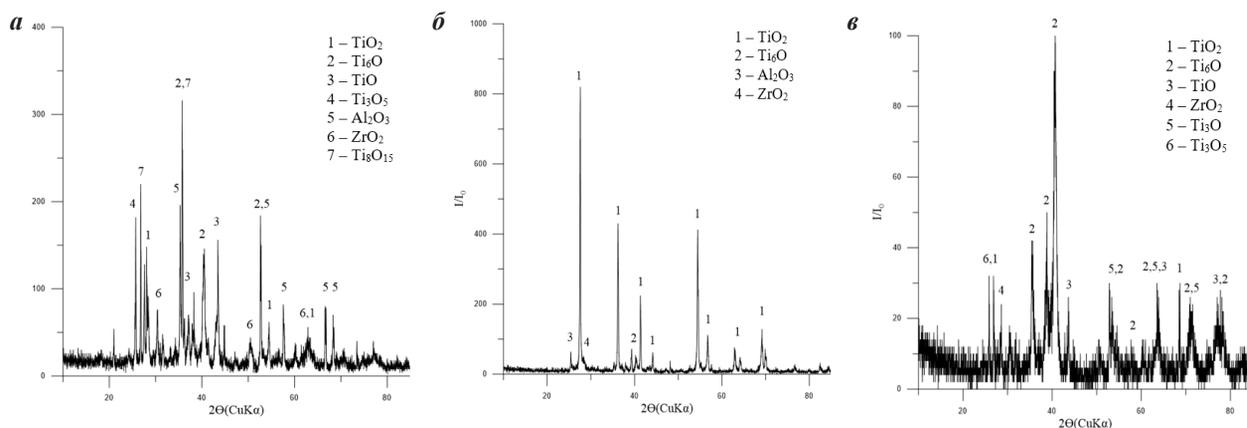


Рис. 1. Дифрактограммы циклонной пыли:
а – фракция +0,16 мм; **б** – фракция -0,16 мм; **в** – фракция +1,00 мм

Добавим, что при спектральном анализе в одной из проб было отмечено присутствие криолита. Добавка криолита при изготовлении алюмо-циркониевых кругов позволяет увеличить стойкость зерен абразива при контакте их с обрабатываемым металлом. Предприятие-изготовитель алюмо-циркониевых кругов – ПАО «Косулинский абразивный завод» использует криолит в количестве до 5% от массы зерен абразива перед формованием и обжигом кругов. В то же время фазовый анализ не выявил при-

сутствия криолита. При указанном расходе криолита на изготовление абразивных кругов, даже если он весь попадет в циклонную пыль (что маловероятно, так как при достигаемой контактной температуре зачистки не менее 1400–1500 °С часть криолита разложится), максимальное его содержание в пыли может быть не более 0,8%, что не критично для данного материала.

Таблица 1

Химический состав циклонной пыли, масс. %

Проба	CaO	SiO ₂	V ₂ O ₅	TiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	S	P	ZrO ₂
ЦП, фракция +0,16 мм	2,00	7,04	2,82	53,90	0,48	0,04	24,70	0,38	0,02	4,11
ЦП, фракция -0,16 мм	1,76	4,25	2,75	76,20	0,26	0,03	7,65	0,22	0,02	1,42

Для утилизации таких отходов нами предложен следующий способ – окомкование железорудного титаносодержащего концентрата с добавкой циклонной пыли с последующим обжигом полученных окатышей. Далее окатыши с добавкой циклонной пыли можно в малых количествах загружать в доменную печь.

Доменные печи АО «ЕВРАЗ НТМК» работают на титаносодержащих железорудных материалах, полученных на АО «ЕВРАЗ КГОК». Специфика такой плавки связана с тем, что титан в условиях доменной печи образует гамму оксидов и тугоплавких соединений – карбидов и карбонитридов. Это приводит к повышенным потерям металла со шлаком на выпуске, выходу из строя шлаковых фурм и нарушению ровности хода печи.

В лабораторных условиях были получены окатыши из титаномагнетитового концентрата АО «ЕВРАЗ КГОК» (ОЦП-0). Химический состав концентрата представлен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав концентрата, %

Наименование	Fe _{общ}	FeO	V ₂ O ₅	TiO ₂	CaO	SiO ₂
Концентрат	62,80	28,00	0,60	2,74	1,08	3,63

Сначала концентрат был рассеян на сите –0,16 мм для удаления из него инородных включений. Окатыши получили на лабораторном окомкователе, скорость вращения – 22 об/мин, угол наклона – 6° (рис. 2). В качестве связующего вещества использовано 0,7% бентонита.

В таблицах 3 и 4 представлен расчет состава шихты для получения окатышей с добавкой циклонной пыли с содержанием TiO₂ 4 и 8% соответственно (ОЦП-4 и ОЦП-8).

Обжиг окатышей проводили на лабораторной установке при температуре 1300 °С, скорость нагрева и охлаждения составляла 60 °С в минуту, выдержка – 20 минут.

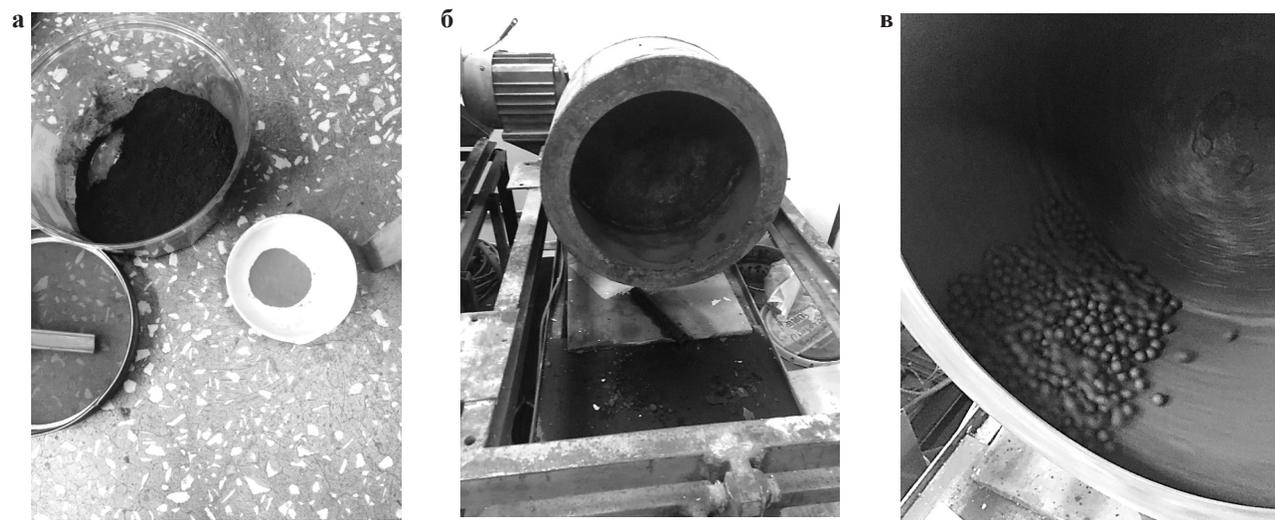


Рис. 2. Подготовка железорудного концентрата и бентонита к окомкованию: а – рассев на ситах; б – подготовка окомкователя к работе; в – получение окатышей

Шихта для получения окатышей ОЦП-4

Материал	Масса, г	TiO ₂ , %
Железорудный концентрат	1969,20	2,89
Бентонит	14,00	0,00
ЦП	30,80	75,00

Таблица 4

Шихта для получения окатышей ОЦП-8

Материал	Масса, г	TiO ₂ , %
Железорудный концентрат	1858,00	2,89
Бентонит	14,00	0,00
ЦП	142,00	75,00

Химический состав полученных обожженных окатышей представлен в таблице 5.

Таблица 5

Химический состав лабораторных окатышей, %

Проба	Fe _{общ}	FeO	CaO	SiO ₂	V ₂ O ₅	TiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃
ОЦП-0	62,45	1,12	1,44	3,50	0,52	2,52	2,53	0,210	2,68
ОЦП-4	61,54	0,73	1,51	3,28	0,611	4,11	2,76	0,215	2,90
ОЦП-8	56,53	<0,10	1,46	3,46	0,685	7,92	2,27	0,195	3,32

Современное доменное производство предъявляет к железорудным материалам очень высокие требования. Влияние качества железорудного сырья на показатели работы доменной печи всегда оценивалось весьма высоко. В настоящее время, по мнению многих специалистов, оно стало определяющим.

Поэтому, согласно разработанной в ИМЕТ УрО РАН методике [1], было проведено исследование индекса низкотемпературного восстановления лабораторных окатышей с добавкой циклонной пыли, согласно ISO 13930 [2]. Прочность после восстановления («горячая» прочность, термомеханическая прочность, индекс низкотемпературного разрушения LTD) – это способность сохранять механическую прочность после восстановления и поддерживать газодинамическое сопротивление слоя на минимально возможном уровне при высоких температурах для обеспечения ровного хода доменной печи. Результаты исследования LTD окатышей показали удовлетворительные результаты – до 25%.

Исследован фазовый состав лабораторных окатышей – преимущественно гематит, в малых количествах магнетит, и в очень малых – псевдобрукит и энстатит (рис. 3).

В целом металлургические характеристики лабораторных окатышей можно считать удовлетворительными. Ввод окатышей ОЦП-4 в доменную плавку вызовет увеличение содержания TiO₂ в шлаке до 14% при базовом содержании 10,5–11% (а ОЦП-8, соответственно, еще выше), что приведет к затруднениям при выпуске чугуна и шлака. Поэтому рекомендовано добавку окатышей с циклонной пылью делать дозировано через определенные промежутки времени, не изменяя полностью состава доменной шихты.

Таким образом, возможна утилизация циклонной титансодержащей пыли путем добавки в шихту для окомкования с последующим получением обожженных окатышей с повышенным содержанием диоксида титана и их переработка в доменных печах, работающих на титансодержащем сырье.

Также была рассчитана пористость окатышей (включая измерение объемной и удельной плотностей) по ГОСТ 25732-88 [3]. Результаты приведены в таблице 6.

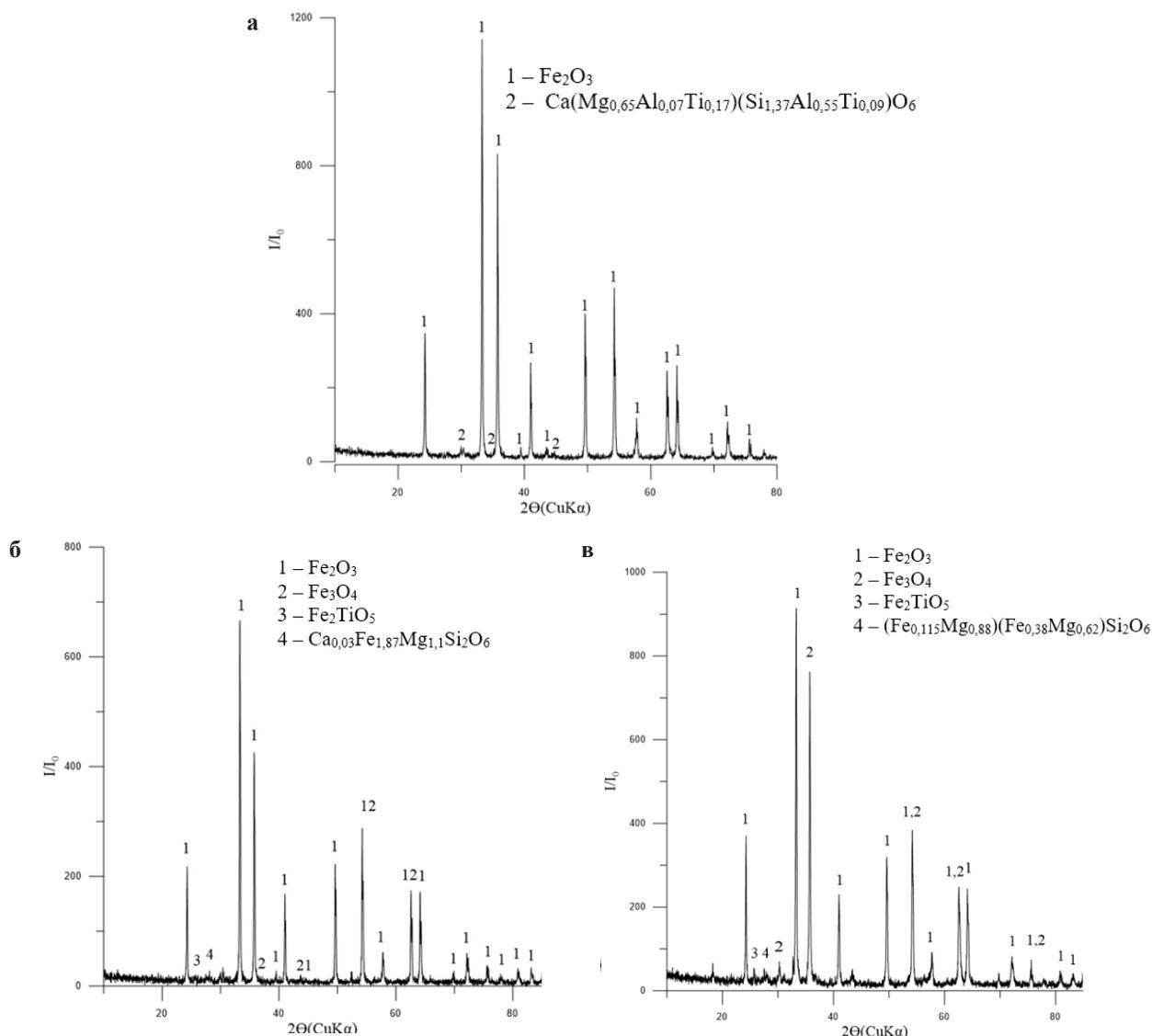


Рис 3. Диффрактограмма лабораторных окатышей: а – ОЦП-0; б – ОЦП-4; в – ОЦП-8

Таблица 6

Результаты исследования пористости лабораторных окатышей, %

Проба	Объемная плотность, г/см ³	Удельная плотность, г/см ³	Пористость, %
ОЦП-0	3,587	5,181	30,76
ОЦП-4	3,771	5,070	25,64
ОЦП-8	3,538	4,858	27,17

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

Список литературы

1. Dmitriev A. N., Vitkina G. Yu., Chesnokov Yu. A. Methodical basis of investigation of influence of the iron ore materials and coke metallurgical characteristics on the blast furnace smelting efficiency // Advanced Materials Research. 2013. V. 602–604. P. 365–375.
2. ISO 13930-2015. Iron ores. Dynamic test for low-temperature reduction-disintegration. 9 с.
3. ГОСТ 25732-88. Руды железные и марганцевые, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения истинной, объемной, насыпной плотности и пористости. М.: Издательство стандартов, 1989. 10 с.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ СТАБИЛИЗАЦИИ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

А. Н. Федосеев, А. С. Макарова

(ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, andrew7080@yandex.ru)

Воздействие ртути на производственные, экологические и загрязненные пищевые продукты представляет собой серьезную угрозу для здоровья населения. Глобальные инициативы [1], такие как Минаматская конвенция по ртути, определяют ртутьсодержащие отходы (PCO) как вещества, состоящие из ртути или ртутных соединений, содержащие или загрязненные ими [2]. Различные отрасли промышленности производят PCO, содержащие ртуть и ее соединения: газоразрядные лампы, термометры и т. д. Базельская конвенция установила глобальные рамки для их обращения, сбора, транспортировки и удаления. Это означает, что должны соблюдаться строгие требования безопасности, чтобы предотвратить вторичное загрязнение от улетучивания или выщелачивания в водной среде. Для утилизации вышеуказанных отходов было предложено ограничить выщелачивание ртути и ее соединений из PCO с использованием S_8 и ее соединений [3]. Можно сказать, что процесс иммобилизации PCO часто включает стабилизацию ртути в PCO путем преобразования $Hg(0)$ в HgS [4]. HgS плохо растворим и стабилен в окружающей среде [5].

Целью данной работы является разработка оптимального метода иммобилизации ртути в ртутьсодержащих отходах с последующим сравнением эффективности различных методов стабилизации. В статье показано, что часто применяемая иммобилизация отходов серой может быть неэффективной и может привести в том числе к образованию ионной ртути. Поэтому в статье предлагается использовать пирит вместо серы для иммобилизации ртути в отходах. Также показано, что этот процесс эффективнее и быстрее. Еще лучшие результаты дает использование смеси пирита и элементарной серы.

Материалы и методы

Инструменты:

1. Шаровая мельница МШЛ-1 (барабан объемом 0,5 л, стальные шары диаметром 1 см).
2. Стандартное лабораторное оборудование, сбалансированное с точностью $\pm 0,001$ мг.

Реагенты:

1. Чистая сера (фракция 100 мкм, поставщик «Русхим»).
2. Чистый пирит (фракция 100 мкм, поставщик «Русхим»).
3. Ртуть из термометров.
4. Стекло (фракция 70 мкм, поставщик «Русхим»).

Условия эксперимента: температура 21–23 °С; нормальное давление – 101 325 Па; скорость вращения барабана – 112 об / мин.

Оценка миграции $Hg(II)$ из ртутьсодержащих отходов с иммобилизованной серой. Для моделирования иммобилизованных отходов использовалась следующая механическая смесь, состоящая из: 1) 78,26% по массе стекла; 2) 11,68 масс. % непрореагировавшей S_8 ; 3) 9,89 масс. % ртути; 4) остаточной ртути (например, ртуть, окисленная кислородом, непрореагировавшая ртуть) в количестве 0,17 масс. %.

Оценка эффективности иммобилизации ртути. Результаты иммобилизации металлической ртути различными серосодержащими соединениями (серой и пиритом) представлены на рисунке 1.

Из графика на рисунке 1 видно, что пирит способствует более полной иммобилизации ртути, чем сера, и при 90 минутах достигаются значительно лучшие результаты при меньшем расходе сырья. Необходимо отметить, что дополнительно проведенные исследования с сульфидом железа показали явно более низкую способность данного реагента к иммобилизации ртути. При соотношении $FeS:Hg = 1$ удалось достичь иммобилизации менее 60% содержащейся в отходах металлической ртути, в то время как при иммобилизации PCO пиритом при тех же условиях удавалось перевести в сульфид более 75%.

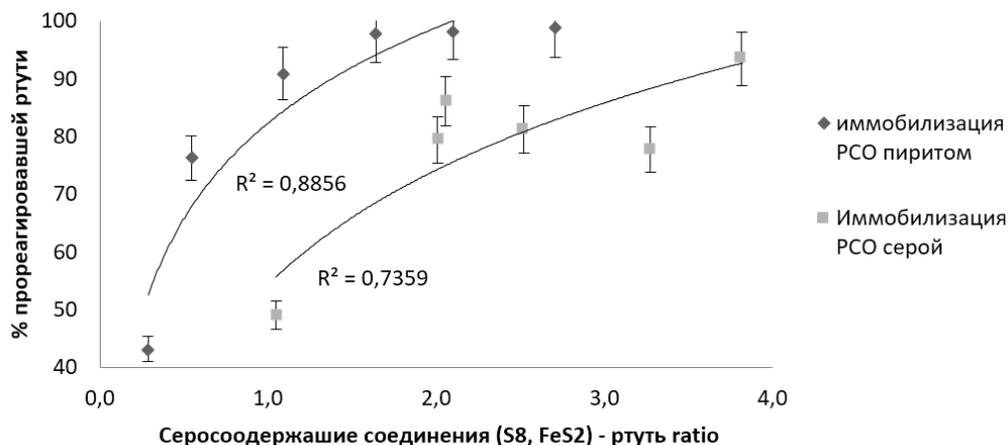


Рис. 1. Результаты иммобилизации металлической ртути серой и пиритом в PCO (соотношение ртути к стеклу составляет 1:10). Исследования проводились с использованием шаровой мельницы, продолжительность воздействия на реакционную смесь – 90 минут

Дополнительно была исследована иммобилизация ртути смесью серы (рис. 2) и пирита при различном соотношении как серы, так и пирита.

В результате было установлено, что значительную иммобилизацию (более 99%) за 90 минут можно достичь при использовании смеси серы и пирита при соотношении 1:1. Само количество смеси бра-лось по отношению к ртути в соотношении $Hg:(FeS_2 + S_8) = 1:3$. Причем увеличение содержания серы приводит к заметному снижению иммобилизации, а увеличение содержание пирита в смеси не дает никакого эффекта.

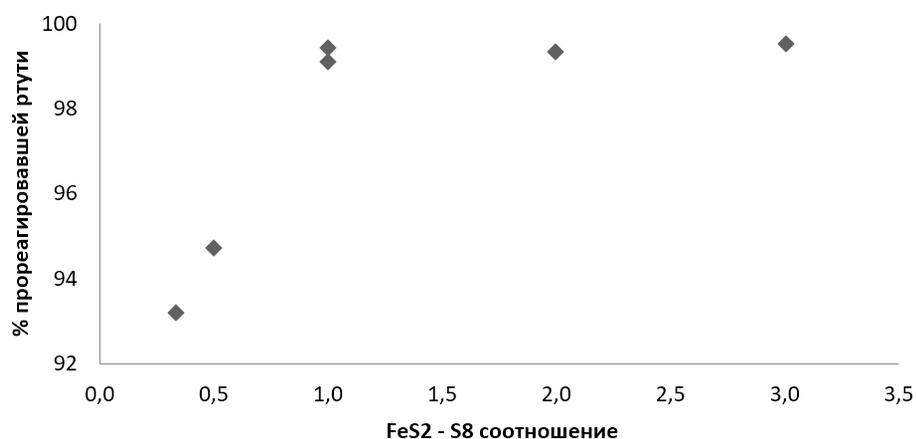


Рис. 2. Иммобилизация ртути смесью серы и пирита при различных соотношениях серы и пирита

Выводы. В одинаковых условиях ведения процесса стабилизации PCO пирит является более эффективным реагентом для иммобилизации ртути, чем сера (иммобилизация на 4–5% больше). В результате проведенных испытаний установлено, что смесь пирита и серы оказалась еще более эффективной при оптимальном соотношении компонентов смеси 1:1.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-29-24212.

Список литературы

1. Bower J., Savage K. S., Weinman B., Barnett M. O., Hamilton W. P., Harper W. F. Immobilization of mercury by pyrite (FeS_2) // *Environmental Pollution*. 2008. V. 156. P. 504–514. doi: 10.1016/j.envpol.2008.01.011.
2. Bower J. M. Immobilization of Mercury Using Iron Sulfide Minerals // A Thesis Submitted to the Graduate Faculty of Auburn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science. Auburn, Alabama, USA. 2007. [Электронный ресурс]. URL: <https://etd.auburn.edu/handle/10415/863> (дата обращения: 26.08.2021).
3. Chalkidis A., Jampaiah D., Aryana A., Wood C. D., Hartley P. G., Sabri Y. M., Bhargava S. K. Mercury-bearing wastes: Sources, policies and treatment technologies for mercury recovery and safe disposal // *J Environmental Management*. 2020. V. 270:110945. doi: 10.1016/j.jenvman. 2020.110945.

4. Chen C. Y., Driscoll C. T., Eagles-Smith C. A., Eckley C. S., Gay D. A., Hsu-Kim H., Keane S. E., Kirk J. L., Mason R. P., Obrist D., Selin H., Selin N. E., Thompson M. R. A Critical Time for Mercury Science to Inform Global Policy // Environ Sci Technol. 2018. V. 52. P. 9556–9561. doi: 10.1021/acs.est.8b02286.

5. Drott A., Björn E., Bouchet S., Skyllberg U. Refining thermodynamic constants for mercury (II) – sulfides in equilibrium with metacinnabar at sub-micromolar aqueous sulfide concentrations. Environ Sci Technol. 2013. V. 47. P. 4197–4203. doi: 10.1021/es304824n.

УДК 504.05:574.22. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.44.28.133

ОЦЕНКА ФИТОТОКСИЧНОСТИ ЗШО ПРИ ВНЕСЕНИИ В ПОЧВУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОВСА И ГОРОХА В КАЧЕСТВЕ ТЕСТОВЫХ КУЛЬТУР

Д. С. Волков^{1,2}, А. Д. Котельникова², О. Б. Рогова², И. В. Михеев¹

(1 – Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия, dmsvolkov@gmail.com, mikheev.ivan@gmail.com; 2 – Отдел химии и физикохимии почв, Почвенный институт им. В. В. Докучаева, г. Москва, Россия, olga_rogova@inbox.ru, a.d.kotelnikova@gmail.com)

Россия обладает огромными запасами угля и развитой потребляющей его промышленностью. Тем не менее, несмотря на мировую и отечественную практику применения золошлаковых отходов (ЗШО) в качестве компонентов грунтов, в нашей стране практически нет исследований по реальной степени воздействия ЗШО на окружающую среду.

В данной работе для оценки фитотоксичности ЗШО проведено обширное биотестирование в лабораторных условиях с наблюдением за двумя тестовыми культурами на всем цикле развития от прорастания до образования завязей. Для этого проводили биотестирование по стандартизированной методике ГОСТ Р ИСО 22030-2009 «Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений» (аналог международного стандарта ISO 22030:2005 «Soil quality. Biological methods. Chronic toxicity in higher plants»), которое позволило оценить широкий спектр параметров, отражающих влияние изучаемого фактора на рост и развитие растений. Оценку фитотоксичности ЗШО проводили в условиях лабораторных тестов, моделирующих реальные применения. Для этого тестовые культуры овес обыкновенный (*Avena sativa L.*) и горох посевной (*Pisum sativum L.*) выращивали на смесях ЗШО с почвой (в соотношении 1:2, 1:5 и контроль без внесения ЗШО) в течение около 45 дней от прорастания до появления соцветий и образования завязей. В исследовании использовали ЗШО трех крупных электростанций Центральной России. С двух электростанций получена смесь донной золы и золы уноса, так как их технологические процессы не предусматривают совместное удаление этих отходов, с третьей электростанции – зола уноса. В этой работе они обозначены как ТЭЦ-1, 2 и 3 соответственно.

Для оценки влияния добавления разного количества золы на агрегатный состав и химические свойства дерново-подзолистой почвы готовили смеси следующего состава (по массе): 1 часть золы и 2 части почвы; 1 часть золы и 5 частей почвы; чистая почва. Почва предварительно растиралась и просеивалась через сито с диаметром ячеек 1 мм, смеси тщательно перемешивались. Использовали смесь донной золы и золы уноса двух ТЭЦ (1 и 2) и золу уноса ТЭЦ 3.

Большая часть растений (89%) овса, срезанных на данном этапе тестирования, в контрольном варианте находилась на стадии 32 по классификации ВВСН, что соответствует стадии 2-го узла у растения, меньшая доля (11%) – менее развитые растения, находящиеся на стадии 31 (1 узел у растения). Подобное соотношение наблюдалось при внесении ЗШО ТЭЦ-1 в почву в соотношении зола к почве 1:2, 1:5 и ЗШО ТЭЦ-2 в соотношении зола к почве 1:5. При внесении ЗШО ТЭЦ-2 в соотношении зола к почве 1:2 и при внесении золы уноса ТЭЦ-3 в обоих соотношениях к почве отмечалось увеличение доли растений, находящихся на более ранней стадии развития (31) в два раза по сравнению с контрольным вариантом опыта. Отставание в развитии у растений овса при внесении золы уноса на раннем этапе тестирования отмечалось и визуально. Таким образом, отмечается угнетение развития овса

на ранних этапах онтогенеза при внесении в дерново-подзолистую почву золы уноса ТЭЦ-3 (1:2 и 1:5) и ЗШО ТЭЦ-2 (1:2).

Для гороха посевного наблюдали более разнородное распределение растений по стадиям роста на начальном этапе тестирования и влияние внесения ЗШО в почву скорее противоположное по сравнению с овсом. Для всех вариантов внесения золы по сравнению с контролем, кроме ЗШО ТЭЦ-2 в соотношении 1:5, отмечался рост доли наиболее развитых растений, находящихся на стадии роста 34 (4 междоузлия визуально расширены). При этом этот эффект выражен ярче в вариантах большего разведения золы почвой – доля более развитых растений выше при разведении золы уноса ТЭЦ-3 1:5, чем при соотношении к почве 1:2.

По результатам проведенного тестирования влияние внесения золы в дерново-подзолистую почву на раннее развитие растений неоднозначно и, вероятно, видоспецифично. У тех же растений, срезанных на начальном этапе тестирования, определялись длина побега и его масса. На этом этапе тестирования не отмечалось каких-либо значимых изменений по этим параметрам. К окончанию тестирования различий в стадиях развития растений овса не отмечалось, практически все растения во всех вариантах опыта находились на стадии 65 (полное цветение). Различий во времени начала цветения также не отмечалось. Для растений гороха к окончанию тестирования наблюдалась несколько иная картина. В контрольном варианте опыта все растения находились на стадии под кодом 80 – начало созревания семян. Растения в вариантах ТЭЦ-1 1:2 и 1:5; ТЭЦ-2 1:2 и 1:5 практически не отстали в развитии от контроля. При внесении золы уноса ТЭЦ-3 отмечалось отставание в развитии, доля растений, находящихся на стадии 80, уменьшилась до 62% и 25% при разведении 1:5 и 1:2 соответственно. Часть растений в данных вариантах опыта не приступила к цветению. Также визуально отмечалось ярко выраженное негативное воздействие золы уноса – листья растений высыхали. Таким образом, в конце тестирования можно отметить ярко выраженное негативное воздействие внесения золы уноса ТЭЦ-3 на развитие растений в онтогенезе.

В свежесрезанных листьях растений оценивали содержание хлорофилла *a* и *b* и каротиноидов. Для растений овса статистически достоверные изменения в концентрации пигментов отсутствуют, при этом средние концентрации пигментов во всех вариантах с внесением зол ниже, чем в контроле. Самая низкая концентрация пигментов в варианте ТЭЦ-3, 1:2. Для растений гороха распределение концентрации пигментов иное. Средняя концентрация пигментов выше контрольной в вариантах ТЭЦ-3, 1:5 и ТЭЦ-2, 1:2, эта разница достоверна для хлорофилла *a* и для каротиноидов (только для варианта ТЭЦ-3, 1:5). При оценке влияния различных факторов на растения обычно принимают во внимание не только содержание пигментов, но и два отношения их концентраций: отношение концентрации хлорофилла *a* к концентрации хлорофилла *b* (a/b) и отношение их суммарной концентрации к содержанию каротиноидов (Chl/Car). Негативное воздействие на растения связывают с уменьшением первого соотношения и увеличением второго. Изменения в этих соотношениях для растений овса и гороха в проведенных экспериментах практически отсутствуют.

Таким образом, по результатам проведенных вегетационных опытов с внесением ЗШО в дерново-подзолистую почву выявлена сильно выраженная видоспецифичная реакция использованных видов растений. Для овса обыкновенного практически отсутствуют ярко выраженные негативные или положительные изменения изученных параметров, отражающих влияние на рост и развитие растений, при внесении всех трех ЗШО. Для гороха посевного показана сильно выраженная токсичность смеси золы уноса ТЭЦ-3 с почвой в обоих соотношениях (1:2 и 1:5). Таким образом, экспериментально доказано, с одной стороны, наличие подходящих растений для возделывания на почвах с ЗШО, с другой – необходимость подбора как растений, так и доз внесения.

В полученном растительном материале определено содержание 25 макро- и микроэлементов в растениях овса и гороха после 14 дней роста и после начала плодоношения (около 45 дней), в последнем случае отдельно анализировали корни, стебли и цветы. Выявлено сильное влияние как на макро-, так и на микроэлементный состав (рис.), причем зола уноса в тех же пропорциях, что и золошлак, проявляет более сильное воздействие.

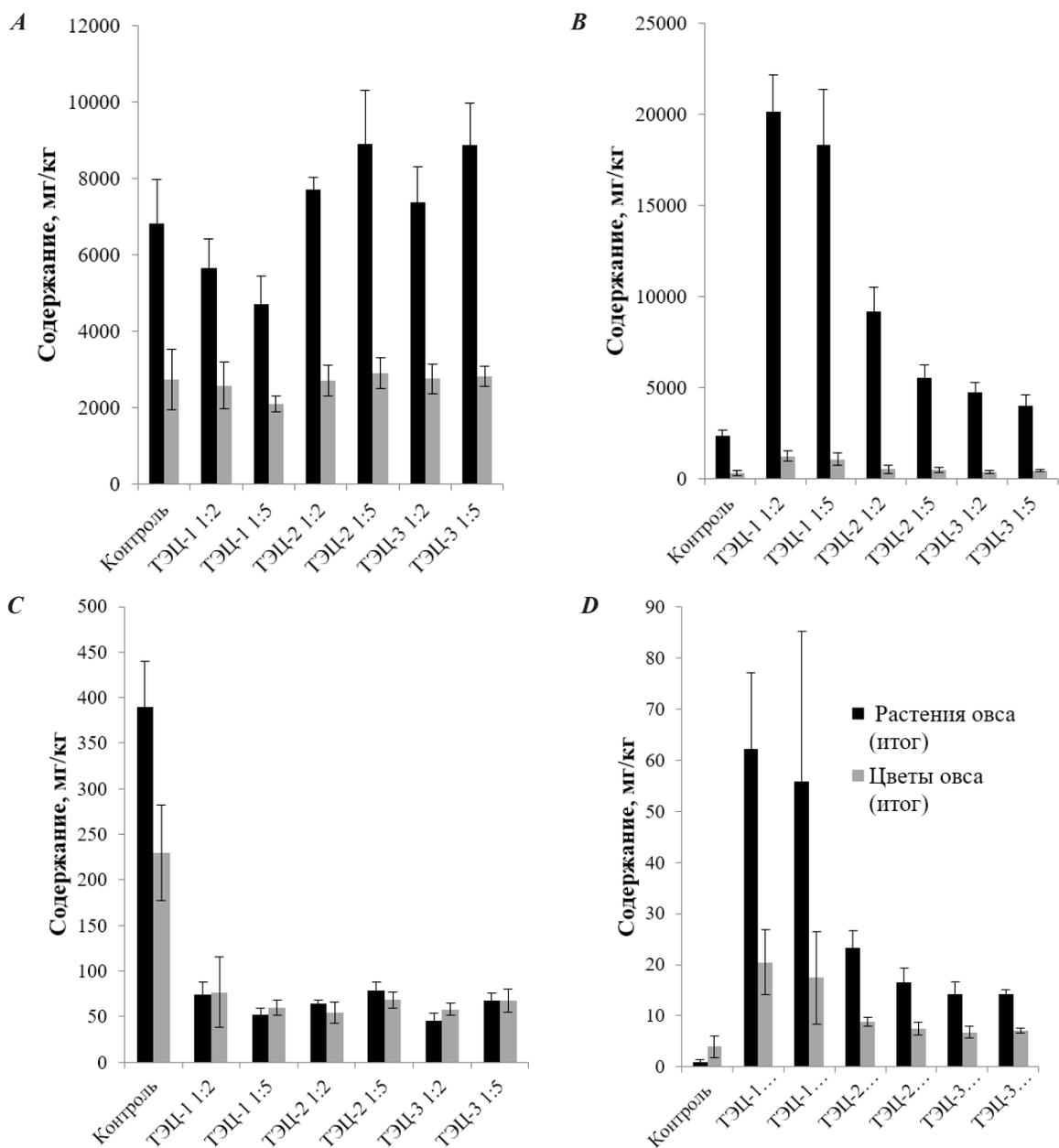


Рис. Содержания различных элементов (A – Ca, B – Na, C – Mn, D – Mo) в итоговых растениях овса

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24076 мк.

Раздел 4

РАЗРАБОТАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПО УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

*Э. Б. Колмачихина¹, К. Д. Наумов¹, С. А. Сапьянов², Д. И. Блудова¹, З. М. Голибзода¹
(1 – ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, e.b.khazieva@urfu.ru; 2 – ООО «Русский кобальт»,
г. Кировград, Свердловская область, Россия, info@ruscobalt.ru)*

Повсеместное использование носимых электронных устройств, солнечных батарей, переход на гибридные и электрические автомобили спровоцировали рост производства литий-ионных аккумуляторов. Отработанные литий-ионные аккумуляторы, с одной стороны, представляют большую экологическую угрозу при ненадлежащем их хранении, с другой стороны, являются сырьевым источником лития, кобальта, марганца, алюминия, меди, железа, графита и т. д. К 2020 г. в мире накопилось 250 000 т отработанных литий-ионных аккумуляторов. Ожидается, что к 2025 г. количество данного отхода превысит 450 000 т [1]. На данный момент перерабатывается всего 2–5% от образующихся отработанных литий-ионных аккумуляторов.

Переработка литий-ионных аккумуляторов осложняется опасностью воспламенения неразряженных элементов питания, выделения токсичных газов, недостаточно полной сепарацией стальных корпусов, меди и алюминия в отдельные продукты. Исследования показывают, что при измельчении литий-ионных аккумуляторов около 4% меди теряется с активной массой, что снижает качество получаемого кобальта. Причем снизить потери меди на этапе дезинтеграции достаточно сложно.

В рамках данной работы нами была рассмотрена возможность применения аммонийного выщелачивания для селективного выделения металлической меди из измельченных литий-ионных аккумуляторов. Литий-ионные элементы питания были предварительно разряжены, измельчены в шредере, просеяны для выделения фракции –1000 мкм (черная масса). Полученная черная масса имела следующий химический состав, %: Co – 28,42, Ni – 1,80, Cu – 1,64, Mn – 1,3. Выщелачивание черной массы проводили в термостатируемом реакторе при 25 °С в течение 60 мин., концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ составляла 30–60 г/дм³, NaOH – 5–11 г/дм³.

При аммонийном выщелачивании черной массы литий-ионных аккумуляторов наблюдали совместный переход ионов меди и кобальта в раствор, причем увеличение расхода $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ интенсифицировало растворение этих металлов. Например, повышение концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с 30 до 60 г/дм³ (при $C_{\text{NaOH}} = 7$ г/дм³) приводило к росту извлечения меди с 78 до 84%, а кобальта – с 0,3 до 1,0%. При этом увеличение дозировки NaOH способствовало более активному растворению меди без дополнительного перехода кобальта в раствор. Так, при увеличении концентрации NaOH с 5 до 11 г/дм³ (при $C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 45$ г/дм³) извлечение меди возросло на 33,5%, а извлечение кобальта оставалось неизменным (около 0,45%).

Таким образом, аммонийное выщелачивание позволяет с достаточно высокой эффективностью и селективностью удалять частицы металлической меди из черной массы литий-ионных аккумуляторов без добавки дорогостоящего аммиака.

Список литературы

1. Baee H., Kim Y. Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: a review // Materials Advances. 2021. №2. P. 3234–3250.

ПЕРЕРАБОТКА СОЛЕВЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Э. Б. Колмачихина¹, К. Д. Наумов², С. А. Сапьянов¹, Д. И. Блудова¹, З. М. Галибзода¹
(1 – ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, e.b.khazieva@urfu.ru;

2 – ООО «Технологии вторичных металлов», г. Екатеринбург, Россия, sectettech2020@gmail.com)

Ежегодно в России образуется около 20 000 тонн отходов в виде щелочных и солевых батарей, но лишь 1,7% от этой массы утилизируется, для сравнения: в странах Европы перерабатывается 44% данного вида отхода [1]. Среди основных проблем, связанных с низкой степенью утилизации химических источников тока (ХИТ), можно выделить организационную, заключающуюся в неразвитой системе сбора отработанных ХИТ, а также технологическую, которая обусловлена разнообразием и многокомпонентным составом ХИТ. Солевые и щелочные батареи являются одними из самых распространенных видов ХИТ и в будущем будут важным источником цинка, марганца и железа. Содержание металлов в черной массе (смесь анодной пасты и активной массы батарей) цинк-марганцевых ХИТ варьируется в следующих диапазонах, %: Zn 10–33, Mn 20–35, Fe 0,5–12 [1]. Основные фазы представлены оксидом цинка, оксидами марганца (Mn_2O_3 , Mn_3O_4), графитом, хлоридом калия.

Переработка солевых и щелочных ХИТ может осуществляться гидрометаллургическими методами в растворах кислот и щелочей (Revabat/Revatech-, Batenus-процессы), а также пирометаллургическими методами (Batrec-, Zincex-, Recupyl-, Recytec-, Sumimoto-процессы) с восстановлением оксидов марганца и цинка, получением ферромарганца и цинковой пыли [2, 3].

При выщелачивании цинк-марганцевых батарей в кислых средах происходит совместное растворение цинка и марганца. Для полного перевода марганца в раствор требуется применение восстановителей [3]. Пирометаллургические методы прямой переработки батарей хорошо зарекомендовали себя. Однако стадии улавливания пыли, утилизации вредных газов и шлаков являются узкими местами высокотемпературных технологий с точки зрения экологической безопасности производства.

Нами предлагается оценить эффективность щелочного выщелачивания цинк-марганцевых ХИТ для селективного перевода ионов цинка в раствор. Эксперименты проводили с использованием черной массы, полученной из смеси щелочных и солевых батарей, предварительно измельченных в шредере, просеянных через сито с размером ячейки 250 мкм. Щелочное выщелачивание проводили в термостабируемом реакторе при температурах 25–80 °С, концентрации NaOH 80–200 г/дм³, плотности пульпы 200 г/дм³ с периодическим пробоотбором.

Результаты экспериментов свидетельствуют о положительном влиянии повышения концентрации щелочи на извлечение цинка: извлечение увеличивалось на 23% при повышении C_{NaOH} с 80 до 200 г/дм³. Увеличение температуры с 25 до 60 °С позволило повысить извлечение цинка на 3%. Повышение температуры до 80 °С не привело к росту извлечения цинка. Важно отметить, что основная часть оксида цинка растворялась в первые 5–10 мин. выщелачивания, в последующие 30 мин. концентрация цинка увеличивалась незначительно. В получаемых после выщелачивания растворах концентрация марганца составляла <50 мг/дм³. Извлечение цинка не превышало 30–35%, что связано с образованием в процессе эксплуатации батарей манганита цинка ($ZnMn_2O_4$), нерастворимого в щелочной среде соединения.

Таким образом, применение прямого щелочного выщелачивания для переработки цинк-марганцевых ХИТ позволяет частично выделять цинк из материала в связи с формированием труднорастворимого в щелочах манганита цинка.

Список литературы

1. Maryam Sadeghi S., Jesus J., Soares Helena M. V. M. A critical updated review of the hydrometallurgical routes for recycling zinc and manganese from spent zinc-based batteries // Waste Management. V. 220. № 113. P. 342–350.
2. Bernardes A. M., Espinosa D. C. R., Tenório J. A. S. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies // Journal of Power Sources. 2004. № 130. P. 291–298.
3. Sayilgan E., Kukrer T., Civelekoglu G., Ferella F., Akcil A., Veglio F., Kitis M. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc – carbon batteries // Hydrometallurgy. 2009. V. 97. № 3–4. P. 158–166.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ СУХОГО СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА В МНОГОКАМЕРНОМ РЕАКТОРЕ НЕПРЕРЫВНОГО ПОЛУКОКСОВАНИЯ

С. В. Гунич¹, А. Я. Еремин²

(1 – ООО «Технопарк», г. Тамбов, Россия, technoplusproject@yandex.ru; 2 – АО «Восточный углехимический научно-исследовательский институт», г. Екатеринбург, Россия, ukovuhin@mail.ru)

В настоящей статье представлены результаты разработки технических и технологических решений для осуществления пиролизной переработки смешанных твердых коммунальных отходов (ТКО) в многокамерном реакторе полукоксования непрерывного действия с целью получения искусственного твердого и жидкого топлива на основе метода термической деструкции органических фракций ТКО. Актуальность разработки подтверждается тем, что процессы термической деструкции отходов имеют значительные перспективы в технологиях обезвреживания ТКО, включая их энергетическую утилизацию. Высокая степень переработки отходов (доля перерабатываемых отходов – не менее 80% по отношению к массе отходов, поступивших на обработку) при этом обуславливается тем, что ТКО на 70–80% состоят из горючих и биоразлагаемых компонентов [1].

В соответствии с терминологией природоохранного законодательства, обезвреживанием твердых коммунальных (бытовых) отходов является уменьшение массы отходов, изменение их состава, физико-химических свойств в целях снижения негативного воздействия отходов на окружающую среду [2]. Пиролиз является процессом термической деструкции отходов, содержащих органические вещества, под действием повышенной температуры без доступа или с ограниченным доступом кислорода с выделением твердого углеродсодержащего остатка, горючего пиролизного газа (синтез-газа), жидких углеводородных фракций. Технологии производства горючего синтез-газа, жидких углеводородных смол и угольного остатка на основе процессов термической деструкции органических веществ в бескислородной среде являются одним из эффективных способов повышения степени переработки полимерных, растительных, древесных, пищевых фракций твердых коммунальных отходов (ТКО) на городских полигонах [1]. В различных литературных источниках процесс термической деструкции, лежащий в основе представленной технологии, называется по-разному: термолиз, пиролиз, отжиг, торрефикация, сухая перегонка, термокрекинг, полукоксование, термодесорбция [3].

В данной статье предложены оригинальные технические решения модульного многокамерного реактора полукоксования углеводородсодержащих веществ при температуре 750–800 °С в инертной бескислородной среде [4]. Многокамерный реактор полукоксования непрерывного действия (рис.) состоит из вертикальной реакционной камеры прямоугольного сечения оптимальной ширины не более 400 мм, в которой осуществляется термообработка загружаемого сырья, и вертикальных обогревательных простенков, герметично отделенных от окружающей среды современным огнеупорным формованным материалом на металлокаркасе.

Создаваемая конструкция модульного многокамерного реактора обеспечивает оптимальные энергозатраты на термообработку сырья (отходов) в среднетемпературном диапазоне 750–800 °С [5], в котором выделяется максимум летучих жидких и газообразных продуктов реакции и образуется однородный калорийный угольный остаток, а также достигаются равномерность обогрева по высоте реакционной камеры, экологическая безопасность для окружающей среды и возможность масштабирования конструкции посредством объединения реакторов в едином крупнотоннажном технологическом комплексе переработки ТКО. Модульный принцип, положенный в основу конструкции реактора и всей производственной линии в целом, позволяет объединять отдельные модули в единый непрерывный технологический комплекс для переработки мусора производительностью 100–500 тыс. т ТКО в год и более, что актуально и весьма востребовано в сфере обращения с отходами преимущественно в крупных российских городах и агломерациях [4].

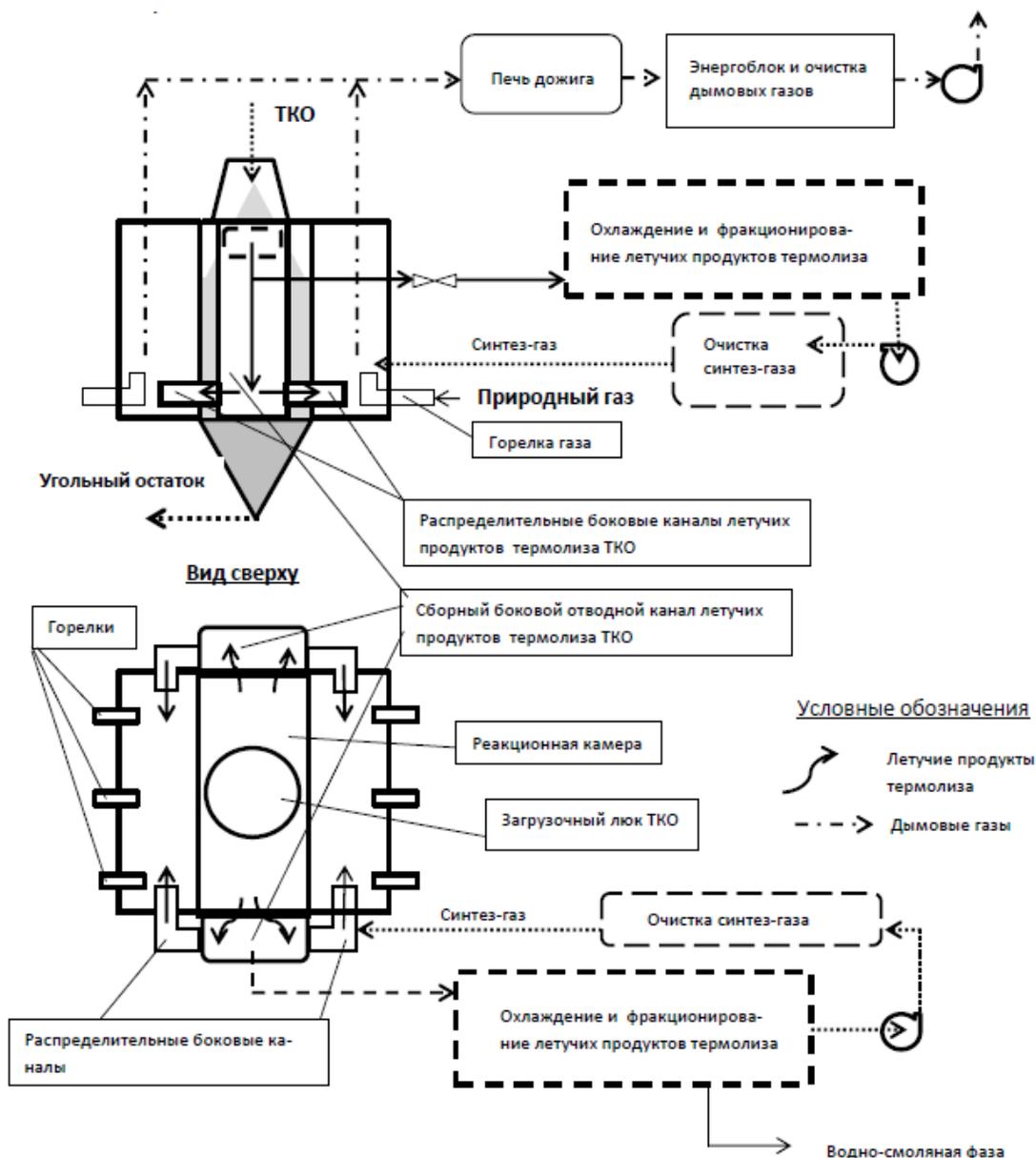


Рис. Принципиальная схема многокамерного реактора для проведения процесса сухого среднетемпературного пиролиза ТКО в инертной среде

По результатам исследований физико-механических свойств отходов определено, что оптимальной крупностью частиц для термической деструкции ТБО в многокамерном реакторе непрерывного действия является фракция 0–10 мм. Данная величина обусловлена низкой насыпной плотностью исходного сырья (0,15–0,18 т/м³) и конструктивными характеристиками герметичных устройств для непрерывной загрузки и разгрузки реакторов пиролиза. На опытной установке пиролиза в соответствии с ГОСТ 3168-93 были проведены экспериментальные исследования выходов продуктов пиролиза образцов смешанных ТКО в инертной среде в низко- и среднетемпературном диапазоне 20–750 °С. Массовые выходы продуктов термической деструкции составляют:

- 1) твердый углеродсодержащий остаток – 32,5% масс.;
- 2) жидкие углеводородные фракции (водно-смоляная эмульсия) – 53,65% масс.;
- 3) горючий синтез-газ – 13,85% масс.

Наблюдаемый характер процесса термолитза ТКО подобен характеру процесса пиролиза угля в процессе коксования и соответствует существующим представлениям о процессе пиролиза органических соединений под действием высокой температуры, вызывающей первичные реакции их деструкции и вторичные реакции взаимодействия и уплотнения остаточных фрагментов исходных молекул. На начальной стадии нагрева до 130–150 °С происходит удаление влаги, внесенной загрузкой термолитзуемого материала. При дальнейшем повышении температуры начинаются уже термохимические превра-

щения органических соединений ТКО, которые наиболее активно протекают в интервале температур 300–600 °С. В этот период происходит первичная деструкция органических веществ ТКО и взаимодействие продуктов разложения, сопровождаемые интенсивным образованием и выделением летучих смолистых соединений и газа. Процесс выделения летучих смолистых соединений достигает максимума образования при 350–400 °С с началом процесса при 230–250 °С и завершением при 580–600 °С.

Исследования теплотехнических свойств твердого угольного остатка – основного продукта пиролиза смешанных ТКО при температурах до 750 °С были проведены в Испытательном центре АО «Восточный углехимический научно-исследовательский институт». По результатам исследований теплотехнических свойств образцов твердого угольного остатка пиролиза ТКО определена низшая теплота сгорания по бомбе (метод испытания ГОСТ 147-95) на горючую массу 27,23 МДж/кг. Сравнительный анализ по аналогичным свойствам топлива RDF (твердого топлива из отходов), получаемого путем гранулирования пищевых и растительных фракций ТКО, выделяемых механизированным способом на автоматизированных мусоросортировочных комплексах, показывает, что низшая теплота сгорания такого топлива составляет до 22 МДж/кг, влажность – до 25% масс., зольность – до 9% масс., содержание хлора на сухую массу – 0,08% [6]. Несмотря на более низкие значения по содержанию хлора и золы в топливе RDF, получаемый твердый угольный остаток обладает более высокой теплотворной способностью и меньшей влажностью. На основании представленных результатов можно сделать вывод, что по оценке теплоты сгорания и влажности твердый углеродсодержащий остаток пиролиза смешанных ТКО может быть использован как аналог бурого угля в целях энергетической утилизации.

Список литературы

1. Шубов Л. Я., Ставровский М. Е., Шехириев Д. Е. Технологии отходов. М.: ГОУВПО «МГУС», 2006. 412 с.
2. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109/bb9e97fad9d14ac66df4b6e67c453d1be3b77b4c (дата обращения: 26.09.2021).
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 9–2020 «Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами».
4. Гунич С. В., Янчуковская Е. В., Днепровская Н. И. Анализ современных методов переработки твердых бытовых отходов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. №2 (13). С. 38–42.
5. Косивцов Ю. Ю., Сульман Э. М. Технологии пиролиза органических материалов. Тверь: ТГТУ, 2010. 124 с.
6. Польшгалов С. В., Ильиных Г. В., Коротаев В. Н. Управление свойствами твердого топлива из отходов // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22, № 10. С. 18–25.

УДК 621.771:621.777. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.54.44.137

ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БАНОЧНЫХ ОТХОДОВ ИЗ-ПОД РАЗЛИЧНЫХ НАПИТКОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА СОВМЕЩЕННОЙ ПРОКАТКИ-ПРЕССОВАНИЯ

Н. Н. Загиров, Ю. Н. Логинов, Е. В. Иванов, Р. И. Галиев

(ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия, kafomd_1@mail.ru)

При решении задач, связанных с разработкой и освоением технологий переработки сортовых сыпучих стружковых отходов алюминиевых сплавов, минуя их переplав, чаще всего обращаются к традиционным схемам прессования с использованием вертикальных и горизонтальных гидравлических прессов [1]. Однако известны и присущие им недостатки, среди которых в первую очередь стоит выделить цикличность процесса прессования, приводящая к существенному снижению производительности процесса и характерному для этого вида обработки сравнительно низкому выходу годного.

Одним из вариантов устранения указанных недостатков является использование методов полупрерывного или непрерывного прессования с применением специализированных устройств типа установки совмещенной прокатки-прессования (СПП) [2]. При адаптации их работы для решения вопросов переработки стружковых отходов важная роль отводится формированию брикетов под последующую СПП, которое имеет свои особенности. Во-первых, сами брикеты должны быть прямоугольной вытя-

нутой формы с заданным соотношением размеров сечения (как правило, соотношение между высотой и шириной должно быть близким к 1). Во-вторых, плотность брикетов должна соответствовать определенному уровню, достаточному для обеспечения захвата материала валками и начала собственно процесса прокатки [3].

Относительно «слабыми» местами при осуществлении способа СПП являются сложность обеспечения требуемого температурного режима обработки и свойственные указанному процессу сравнительно низкие (меньше 10) значения коэффициента вытяжки при выдавливании металла через матрицу. В совокупности отмеченные особенности, в случае использования брикетированных из стружки заготовок, не позволяют получать прутки плотностью, близкой к плотности компактного материала. Однако в случае использования их, например, для раскисления высокая плотность не является основным критерием, характеризующим их пригодность для реализации этих целей. Поэтому применение способа СПП вполне оправдано.

В работе указанный подход был опробован применительно к переработке использованных алюминиевых банок из-под различных напитков (рис. 1, а), составляющих значительную долю в объеме имеющегося на рынке вторичного сырья. Существенную часть лома алюминиевых банок переплавляют в обычных или роторных плавильных печах, и она, как правило, идет на изготовление литейных сплавов [4]. Однако существует, на наш взгляд, и альтернативный вариант вовлечения баночных отходов в производственный оборот, заключающийся в реализации, по терминологии зарубежных исследователей [5, 6], твердотельного способа утилизации сыпучих металлических отходов и направленный на формирование из них прутков и проволоки, используемых при раскислении и легировании сталей, а также получении новых алюминиевых сплавов [7].

В работе исходный материал изначально был получен за счет реализации процессов дробления и фрагментирования отходов корпуса банок, химический состав которых соответствовал алюминиевому сплаву марки 3004. После дробления на поверхности частиц оставались следы лакокрасочных покрытий, которые в виде тематических рисунков и текстов наносятся на корпуса банок при их изготовлении. С точки зрения последующей переработки это является нежелательным фактором, поэтому дробленые отходы подвергали дополнительной предварительной обработке, после чего они приобрели вид, приведенный на рисунке 1, б.

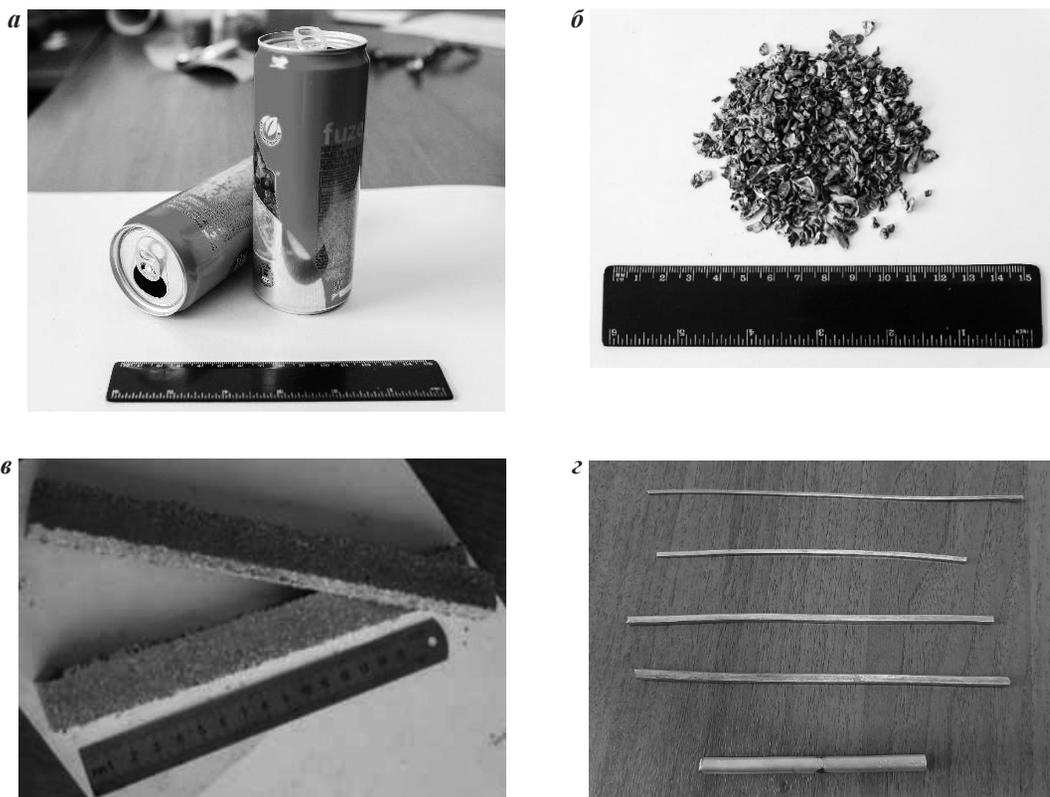


Рис. 1. Общий вид баночных отходов (а), их состояние после дробления (б), брикетирования (в), а также горячей и холодной обработки давлением (г)

На рисунке 2 представлена развернутая технологическая схема изготовления прутков и проволоки, включающая стадии предварительной подготовки дробленых отходов к переработке, холодного брикетирования, горячей и холодной обработки давлением

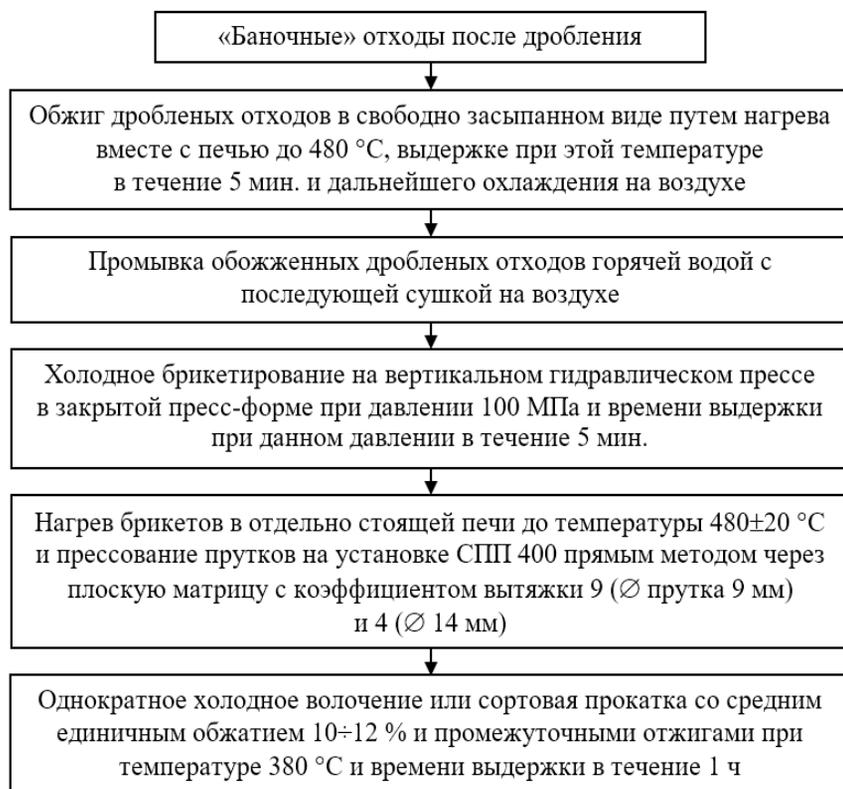


Рис. 2. Технологическая схема изготовления прутков и проволоки из дробленых баночных отходов

Для оценки реализуемости процесса прокатки-прессования решено было использовать полупромышленную установку, смонтированную на базе прокатного стана ДУО 400, общий вид которой приведен на рисунке 3.

Для получения прутка использовали брикет размерами $h \times b \times l = 20 \times 20 \times 200$ мм (рисунок 1, в).

Подачу брикетов в закрытый калибр, образованный валками, осуществляли последовательно один за другим, стремясь к сокращению до минимума пауз между их поступлением в очаг деформации. Это требуется для того, чтобы обеспечить более качественную сварку между брикетами и непрерывность их обработки.

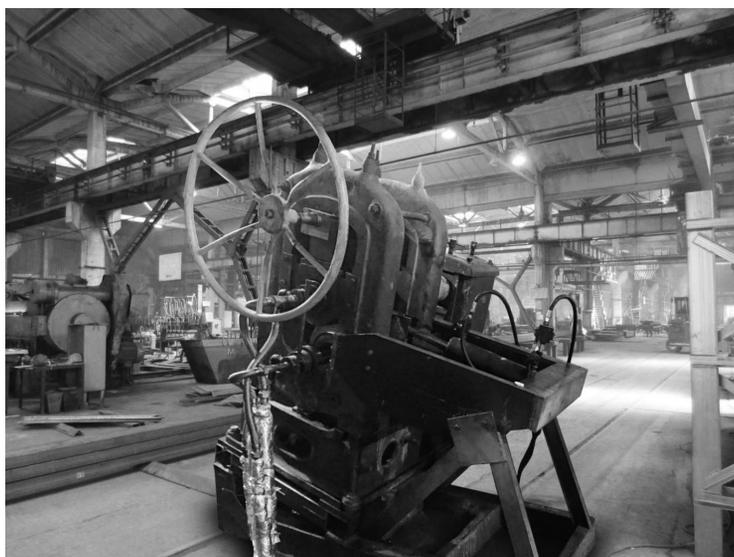


Рис. 3. Общий вид установки СПП-400

Совмещенной прокаткой-прессованием были получены прутки диаметром 9 мм и 14 мм, из одной части которых вытачивались образцы (по 3 шт. на каждый диаметр) для проведения механических испытаний на растяжение. Другая часть служила заготовкой для оценки деформируемости полученных прутков последующей холодной обработкой волочением или сортовой прокаткой.

Результаты выполненных с использованием стандартных методик испытаний, в ходе которых определяли временное сопротивление разрыву σ_b , относительное удлинение δ и относительное сужение ψ , показали, что для прутка \varnothing 9 мм эти показатели составляют $\sigma_b = 185 \div 195$ МПа, $\delta = 9 \div 11$ %, $\psi = 28 \div 32$ %; для прутка \varnothing 14 мм – $\sigma_b = 160 \div 170$ МПа, $\delta = 10 \div 12$ %, $\psi = 13 \div 15$ %.

В ходе дальнейших исследований различные части полученного СПП прутка \varnothing 9 мм подвергли дополнительной холодной обработке путем волочения и сортовой прокатки. В результате было выявлено, что при заданных маршрутах волочения и сортовой прокатки, обусловленных набором имеющихся волок и размерами калибров прокатного стана, удалось получить с промежуточными отжигами, соответственно, проволоку круглого \varnothing 3 мм и квадратного поперечного сечения со стороной 1,5 мм. Для второго случая общий вид полуфабрикатов по переходам приведен на рисунке 1, 2.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов было установлено, что для изготовления прутково-проволочной продукции, используемой в дальнейшем для введения ее с различной целью в соответствующий расплав, можно применять метод совмещенной прокатки-прессования предварительно брикетированных сыпучих отходов либо в «чистом» виде, либо в сочетании с дополнительной холодной обработкой прутков методами сортовой прокатки или волочения.

Список литературы

1. Загиров Н. Н., Логинов Ю. Н., Иванов Е. В. Утилизация сыпучих металлических отходов производства и потребления на основе применения методов обработки давлением // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: материалы Всероссийской НК с междунар. участием. Казань: Изд-во КНИТУ, 2021. С. 816–822.
2. Сидельников С. Б., Довженко Н. Н., Загиров Н. Н. Комбинированные и совмещенные методы обработки цветных металлов и сплавов: монография. М.: МАКС Пресс, 2005. 344 с.
3. Технологические основы получения материалов и изделий из сыпучих отходов сплавов алюминия: монография / Н. Н. Загиров, Ю. Н. Логинов, С. Б. Сидельников, Е. В. Иванов. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2019. 204 с.
4. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А. В. Курдюмов, М. В. Пикунов, В. М. Чурсин, Е. Л. Бибииков. М.: МИСиС, 1996. 506 с.
5. Ingaldi M., Borkowski S. Recycling process of the aluminium cans as an element of the sustainable development concert // Manufacturing Technology. 2014. Vol. 14 (2). P. 172–178.
6. Recovering Aluminium for Recycling in Reusable Backyard Foundry that Melts Aluminium Cans / C. Bule, M. P. Todor, T. Heput, I. Kiss // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 416 (1). P. 1–6.
7. Gronostajski J., Marsiniak H., Matuszak A. New methods of aluminium-alloy chips recycling // Journal of Materials Processing Technology. 2000. Vol. 106. P. 3–39.

УДК 67.08. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.21.35.138

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПЭТ КАЛИЕВЫМИ МЫЛАМИ В СРЕДЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИОЛОВ

*Г. В. Джабаров, В. Н. Сапунов, В. В. Шадрин, П. А. Орел, Зьем Ньи Чан,
Л. Н. Магорина, М. С. Воронов*

*(Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия,
ricaura@yandex.ru)*

Полиэтилентерефталат является одним из самых широко используемых материалов. Ежегодно его производство увеличивается на 4–6%, и даже пандемия коронавирусной инфекции не смогла значительно снизить данную тенденцию [1]. Ввиду высокой химической и биологической стабильности данного материала период его разложения является очень длительным. Поэтому в настоящее время существует большое количество методов его переработки. Основным достоинством химических методов

по сравнению с физико-механическими является возможность получения химически чистых мономеров, которые являются сырьем для ПЭТ. Основными деполимеризующими агентами являются различные полярные соединения: вода, спирты, полиолы и амины [2, 3]. Наибольший интерес представляют процессы на основе полиолов, поскольку изменение типа структуры полиспирта позволяет получать широкий спектр продуктов, находящихся применение не только при производстве ПЭТ, но и при получении полиуретанов и других композиционных материалов [4]. Наиболее доступными катализаторами гликолиза ПЭТ являются соединения щелочных металлов [5]. Недостатком подобных процессов является их чувствительность к посторонним примесям и сложность очистки рециркулирующего полиола. В то же время было подтверждено, что основной сопутствующий продукт биодизельного производства – глицерин-сырец – способен деполимеризовать ПЭТ благодаря высокому содержанию калиевых солей жирных кислот [6]. Целью данной работы является сравнение протекания деполимеризации ПЭТ под действием калиевых мыл в среде чистых полиолов и глицерина-сырца.

В качестве исходного сырья использовали химически чистые этиленгликоль, глицерин, стеарат калия (KSt), а также неочищенный сырой глицерин, отработанный ПЭТ и этанол. Сырой глицерин содержал 61,4 масс. % глицерина, 8,5 масс. % МЭЖК (метилвый эфир жирных кислот) и 30,1 масс. % мыла (в пересчете на стеарат калия) и следовые количества метанола. Перед деполимеризацией ПЭТ-бутылки от безалкогольных напитков промывали водой, затем разрезали на кусочки (2,5 x 0,5 см) и сушили. Процесс проводили в трехгорлом стеклянном реакторе объемом 250 мл, оборудованном механической мешалкой и термометром. Скорость перемешивания не превышала 500–600 об/мин. Подготовленное количество ПЭТ-хлопьев загружали в реактор при температуре реакции. Реакцию проводили при атмосферном давлении и максимальном времени реакции 200 минут. После этого реактор охлаждали на воздухе и добавляли избыток этанола, смесь перемешивали в течение 20 минут. Затем полученную суспензию фильтровали, получившееся белое кристаллическое соединение промывали свежим этанолом и сушили на воздухе. Фильтрат содержал этанол, глицерин, МЭЖК и другие жидкие продукты. Этанол удаляли из фильтрата нагреванием в роторном испарителе при 65–70 °С и 50–70 мм рт. ст. в течение 3 часов. Содержание мыла определяли титрованием на титраторе модели «Аквилон» АТП-02. Свободный глицерин и МЭЖК определяли с помощью газовой хроматографии (ГХ) образцов с использованием газожидкостного хроматографа Kristall 4000 Luks, оснащенного пламенно-ионизационным детектором (FID) и капиллярной колонкой DB-23 (30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, 0,25 мкм). Несмотря на то, что при использовании этиленгликоля процесс деполимеризации протекает гораздо быстрее, чем в глицерине-сырце, основные закономерности для обоих процессов одинаковы (рис. 1, а, б). При недостатке ПЭТ происходит одновременное расходование ПЭТ и KSt, а затем постепенное увеличение степени превращения соединений калия, обусловленное образованием терефталата калия (ТФКа), который выпадает в осадок. Аналогично с увеличением начального мольного соотношения происходит увеличение молекулярной массы олигомеров (рис. 2). Что касается процесса использования чистого глицерина, то низкая степень превращения ПЭТ в данных условиях не позволила получить подобные зависимости.

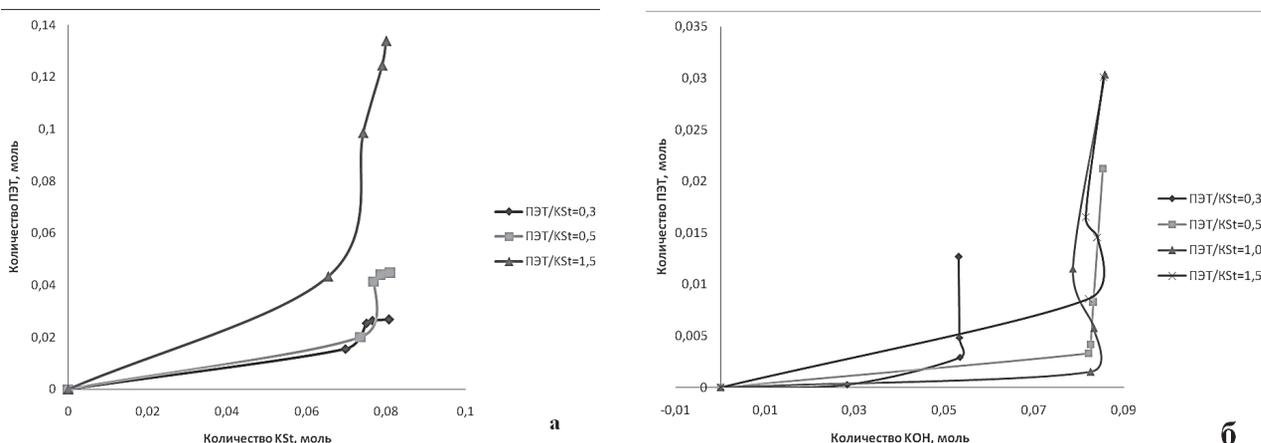


Рис. 1. Корреляция расходования ионов калия и количества растворенного в этот момент ПЭТ при различных соотношениях ПЭТ и KSt в среде этиленгликоля (а) и глицерина-сырца (б)

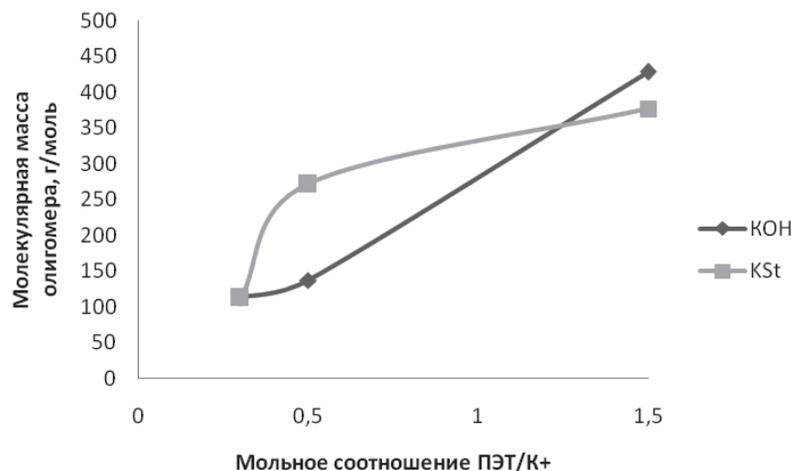


Рис. 2. Молекулярный вес олигомеров на один эквивалент калия, полученных после 200 минут деполимеризации

Исходя из полученных закономерностей, было установлено, что деполимеризация ПЭТ в полиолах в присутствии калиевых мыл представляет собой последовательность химических реакций (рис. 3). Были подобраны параметры дифференциальных уравнений, с большой точностью описывающие каждую серию опытов, и установлено, что глицерин-сырец занимает промежуточное положение между чистыми этиленгликолем и глицерином (рис. 4).

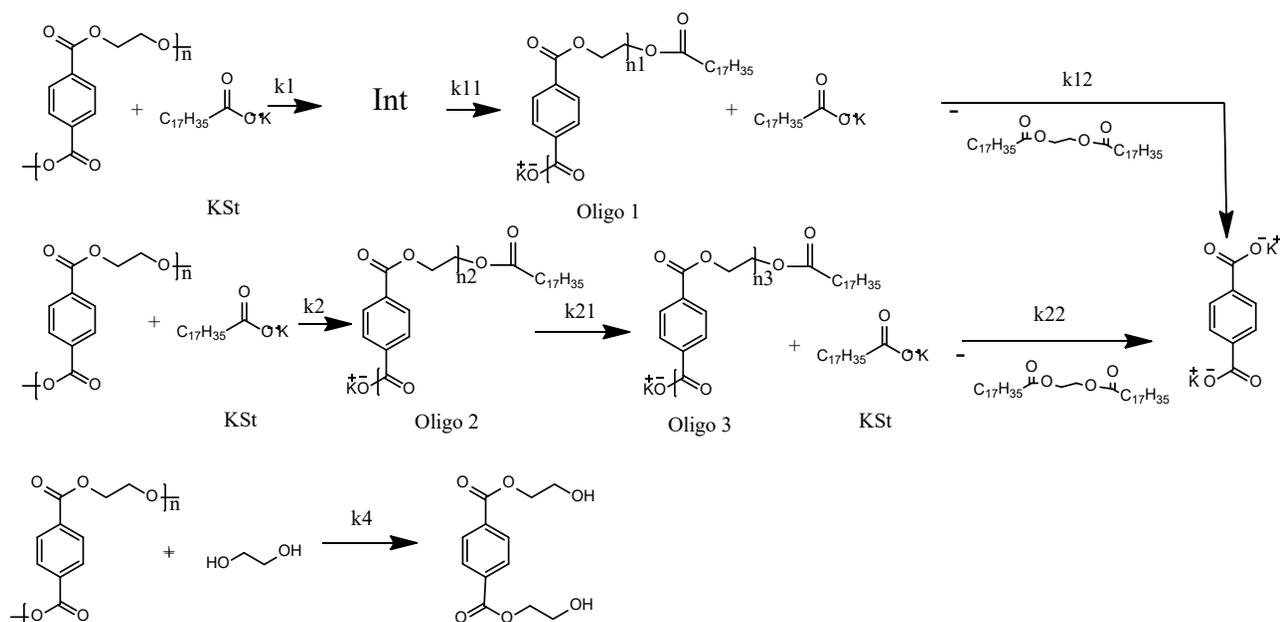


Рис. 3. Общая схема деполимеризации отходов ПЭТ калиевыми мылами

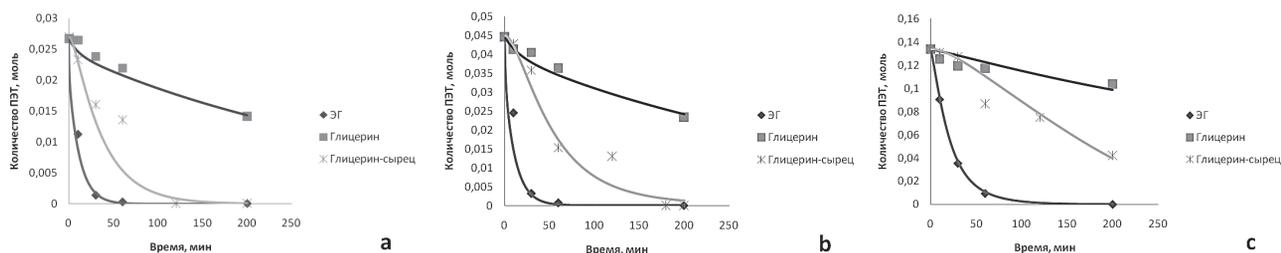


Рис. 4. Изменение количества ПЭТ в среде чистых полиолов и глицерина сырца при 170 °С и различном начальном соотношении реагентов: а – ПЭТ/КSt = 0,3; б – ПЭТ/КSt = 0,5; с – ПЭТ/КSt = 1,5

Список литературы

1. Polyethylene terephthalate (PET) solid state resins. Chemical Economics Handbook, IHS Markit, 2020.
2. Oligomer production through glycolysis of poly (ethylene terephthalate): effects of temperature and water content on reaction extent / Adriana Stoski, Matheus Felipe Viante, Catia Santos Nunes, Edvani Curti Muniz, Maria Lurdes Felsner, Carlos Alberto Policiano Almeida // Polymer International. 2016. V. 65 (9). P. 1024–1030.
3. New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review / David E. Nikles, Medhat S. Farahat // Macromolecular Materials and Engineering. 2004.
4. Study of Polyurethane Formulations Containing Diols Obtained via Glycolysis of Poly (ethylene terephthalate) (PET) by Oligoesters Diols through a Reactive Extrusion Process / Gaë'l Colomines, Florian Rivas, Marie-Laure Lacoste, Jean-Jacques Robin // Macromolecular Materials and Engineering. 2005. V. 290. P. 710–720.
5. Process optimization for catalytic glycolysis of post-consumer PET wastes / I. Duque-Ingunza, R. Lopez-Fonseca, B. de Rivas, J. I. Gutierrez-Ortiz // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2013. V. 81 (1). P. 97–103.
6. A kinetic study on the depolymerization of polyethylene terephthalate waste with crude glycerol / G. V. Dzhubarov, V. N. Sapunov, V. V. Shadrina et al. // Chem. Pap. 2021. V. 75. P. 6035–6046.

УДК 628.477. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.38.76.139

ПЕРЕРАБОТКА ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ – СНИЖЕНИЕ НЕГАТИВНОГО ВЛИЯНИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Й. Д. Добкович

(ООО «ГАЙЯ», г. Санкт-Петербург, Россия, jd@gaia-ru.com)

Существующие способы переработки органики – сжигание и компостирование – не позволяют обеспечить сохранение полезных свойств пищевых отходов и возврат их в экономику с сохранением ценности. Кроме того, обе технологии способствуют образованию CO_2 . Необходимы новые альтернативные инструменты для переработки отходов органического происхождения.

Рассматривается концепция утилизации органики в рамках решений по обращению с отходами в Российской Федерации с применением технологии, разработанной в Республике Корея.

Существующая более 25 лет технология GAIA, метод сушки в замкнутом контуре, обеспечивает локальную утилизацию (рекуперацию) органических отходов непосредственно в местах образования с получением стерильного продукта, используемого в качестве кормовой добавки или удобрений. Применение технологии приведет к сокращению вывоза отходов на полигоны, возврату органики в экономику замкнутого цикла, увеличению доли утилизации вторичных материальных ресурсов. За счет герметичности процесса исключаются выбросы (включая запахи), тем самым обеспечивается существенное сокращение образования CO_2 и других парниковых газов в глобальном масштабе.

Установки GAIA, построенные по принципу замкнутого герметичного контура, не имеют аналогов и обеспечивают следующие преимущества, недоступные для альтернативных технологий:

- одно устройство на все процессы, проходящие одновременно внутри него: измельчение, удаление запахов, стерилизация, сушка (до 5% влаги); не требуются дополнительные агрегаты для предварительного измельчения, отжима, промывки – центрифуги, конвейеры и т. д.;
- герметичность процесса – не требуется подача воды, воздуха, промывка, фильтрация выбросов и другие мероприятия, требующие дополнительных затрат;
- любая доступная энергия – электричество, газ, пар, твердое и жидкое топливо при минимальных затратах по отношению к любой другой технологии, дающей подобный результат;
- минимальные габариты по сравнению с альтернативными технологиями с учетом их обвязки и сопутствующих процессов;

- простота процесса и наличие автоматической системы управления, контролируемой одним оператором только на загрузке и выгрузке;
- эксплуатационные затраты при работе по технологии GAIA ниже, чем на других технологиях в 1,5–2,5 раза;
- сервисное обслуживание круглосуточно (с наличием комплекта запчастей и практически отсутствием поломок);
- получение продукта максимально высокого качества (влажность 5–10%, остальное полезный состав);
- отсутствие выбросов и запахов обеспечивает снижение затрат на экологическую безопасность, исключение предписаний и штрафов, более комфортные условия для рабочих и отсутствие претензий от населения.

Есть решения для всех типов образований отходов, от частных домовладений и объектов общественного питания до пищевой индустрии и переработчиков ТКО. Заводы GAIA обладают проектными и производственными мощностями по выпуску широкого спектра оборудования – как мобильного, производительностью от 20 до 2000 кг/сутки, так и стационарных комплексов производительностью от 2 до 100 тонн в сутки.

Передовая технология GAIA успешно применяется в Германии, Швейцарии, Англии, Франции, Польше, Италии, Японии, Китае, странах Южной и Северной Америки, Австралии, ОАЭ, странах Африки, а теперь и в Российской Федерации.

Технология сушки в замкнутом контуре имеет репутацию устойчивого бизнеса, рассчитанного на долгую перспективу, общественное и экспертное признание и одобрение. Данная технология позволяет решить проблему экологии с реальным незамедлительным эффектом в отличие от любых других вариантов.

За три года применения технологии GAIA в России проанализированы альтернативные методики, установлены потребности реальных образований отходов в их переработке; проверены представленные Республикой Корея в ООН и принятые за эталон методики расчетов образования CO₂ на всех этапах обращения с органическими отходами.

Технология апробирована в РФ и получила положительные отзывы экспертов и властей регионов, в которых проводились пилотные испытания. Для более подробного ознакомления с представленной технологией обращайтесь к сайту <https://gaia-ru.com/prezentacija-o-nas>.

УДК 628.4. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.83.83.140

ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФРАКЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕКУПЕРАЦИИ ОРГАНИКИ GAIA

О. В. Ларионова

(Группа компаний «ЭТТОН», г. Москва, Россия, olgaist1962@gmail.com)

В 2019 году в Российской Федерации стартовал национальный проект «Экология», одной из ключевых задач которого является формирование комплексной системы обращения с твердыми коммунальными отходами (ТКО) в России. По данным пресс-службы Минприроды РФ, ежегодно в России накапливается более 8 млрд т отходов производства и 60 млн т твердых бытовых отходов. Создание комплексной системы обращения с отходами нацелено на сокращение объемов захоронения ТКО, предполагается к 2030 году сортировать 100% объема ТКО и на 50% снизить потоки, идущие на полигоны.

Достижение таких показателей невозможно без построения экономики замкнутого цикла. Распоряжением Правительства РФ от 06.10.21 №2816-р утвержден «Перечень инициатив социально-экономического развития РФ до 2030 года». Раздел «Экология» содержит инициативу «Экономика

замкнутого цикла», представляющую собой проект по построению системы, которая создаст условия для использования вторичных материальных ресурсов в различных отраслях экономики, таких как строительство, сельское хозяйство, ЖКХ, в качестве заместителя «первичных» ресурсов.

Эксперты считают, что «Экономика замкнутого цикла» как индустрия способна к 2025 году формировать до 1 трлн долл. США в год добавленной стоимости в мировой экономике. Это мировой тренд, который характерен для всех стран мира. А сейчас всего 9% материалов в мировой экономике используется повторно. Однако Германия, сформировав основу циркулярной (циклической) экономики, получила следующие показатели:

- из 51,7 млн т производимых коммунальных отходов в год треть отправляется на термическую переработку;

- более 67% всего объема отходов используется в качестве вторсырья;

- на захоронение поступает всего 1,5% отходов.

В России запущена реформа по обращению с отходами. Создана федеральная схема, охватывающая всю систему обращения с твердыми коммунальными отходами в масштабах страны. Строятся новые комплексы по обработке и захоронению отходов производства и потребления, реконструируются действующие объекты. В 2020 году Минприроды России поставило задачу перед субъектами РФ – активизировать переход населения на раздельный сбор ТКО.

Однако в большинстве регионов РФ, имеющих низкую плотность населения (Сибирь, Дальний Восток), «мусорная реформа» заключается в перспективном кратном увеличении полигонов и сортировок, результативность которых изначально определена как 7–10%. Появился слоган «Россия – страна полигонов». Раздельный сбор фактически убыточен. Что касается органической фракции, то в лучшем случае начиная с 2025 года планируются участки для компостирования органической фракции, которые, так же как и вышеназванные объекты, будут заложены в тариф населения. В итоге мы получим вместо экономики замкнутого цикла – полигонное захоронение, вместо упорядочения и создания отрасли – еще большие проблемы, приобретающие перманентный характер.

Очевидно, что для получения намеченных результатов необходимо совершить качественный и быстрый прорыв в этом направлении, который должен быть основан на внедрении передовых технологий, необходимых для вовлечения во вторичный оборот не только бытовых отходов, но и отходов производства.

По данным «Информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям», введенного в действие 1 июля 2017 года Приказом Росстандарта от 15 декабря 2016 г. № 1887, усредненный морфологический состав ТКО в РФ содержит 33–40% бумаги и картона, 27–33% пищевых отходов, в сумме это составляет до 73% общего количества образуемого ТКО. Смещение этих двух компонентов дает в итоге неделимую массу, в результате мы безвозвратно теряем возможность повторного использования макулатуры, и прибыльная утилизация этой массы возможна только в виде термического обезвреживания, и то только в случае производства электроэнергии из возобновляемых источников.

Все проблемы, которые мы имеем в системе сбора и транспортирования ТКО, связаны с наличием в смешанных отходах органической фракции. Именно органическая фракция определяет жесткие требования по ежедневному вывозу отходов, именно она снижает результативность процесса сортировки. Вывод: решение вопроса сбора и эффективной утилизации органической фракции должно стать первоочередной задачей в реализации «мусорной реформы».

Среди задач, решаемых публично-правовой компанией «Российский экологический оператор», с одной стороны стоит создание системы вторичной переработки и вовлечения в оборот сырья для изготовления новой продукции и получения энергии, а с другой – стимулирование инвестиционной активности в сфере обращения с отходами, что позволит снизить экологическую нагрузку на население. Другими словами, предлагаемые технологии должны быть инвестиционно привлекательными, чего нельзя сказать о технологии компостирования, которую можно рассматривать только как технологию обеззараживания органики, но не как технологию выпуска ликвидной продукции.

В настоящее время все регионы РФ проводят корректировки Территориальных схем (ТС) обращения с отходами, в рамках которых перспективы создания региональных систем обращения с отходами приводятся в соответствие с изменениями действующего законодательства РФ для последующего включения в Федеральную ТС. Все схемы строятся на классическом сочетании объектов обработки, захоронения и компостирования.

По трем дальневосточным регионам (Приморский край, Сахалинская область и Камчатский край) произведены вариантные расчеты построения системы обращения с отходами с использованием технологии рекуперации органики GAIA.

Приведем данные, полученные в результате проектирования ТС Сахалинской области. Сравнительный анализ проведен на 2025 год.

Капитальные вложения на проведение строительно-монтажных работ и приобретение оборудования уменьшаются с 7035,4 до 5311,594 млн руб., при этом количество перспективных объектов обработки и размещения отходов сокращается с 8 до 2 объектов по каждой категории, что позволяет полностью автоматизировать процесс обработки при уменьшении его мощности.

Количество отходов, поступающих на обработку, уменьшается с 233030 до 118842 т в год; количество полученных вторичных материальных ресурсов увеличивается с 39039 до 59915 т в год; количество органической фракции, поступающей на утилизацию, увеличивается с 40035 до 114191 т в год; количество отходов, подлежащих захоронению, уменьшается с 145989 до 58927 т в год.

Значительно уменьшится предельный тариф регионального оператора:

– за счет транспортной составляющей, так как органическая фракция утилизируется практически на месте образования, т.е. в каждом муниципальном образовании; оборудование безопасно, его установка возможна в черте населенных пунктов; смешанные сухие отходы не требуют ежедневного перемещения на объекты обработки, они определенным образом компактируются, накапливаются на малых перерабатывающих предприятиях (МПП) и перемещаются мультилифтами;

– за счет регулируемого тарифа на обработку.

В процессе утилизации имеющихся объемов органической фракции в год производится 37683 т продукции на сумму 565,25 млн руб.

Решение вопроса применения экономически обоснованной и инвестиционно привлекательной технологии утилизации органической фракции отходов производства и потребления станет отправной точкой в переходе РФ к экономике замкнутого цикла.

Раздел 5

ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКАТЫШЕЙ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА ПРИ ОБРАБОТКЕ В ВОДОРОДНОМ ПОТОКЕ

В. Ю. Бажин, А. А. Халифа

(Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, bazhinalfoil@mail.ru)

В последние годы в связи с уменьшением минерально-сырьевой базы и снижением общего содержания железа в руде исследования направлены на решение проблем вовлечения в металлургический процесс отходов производства, полупродуктов в виде шлаков, пыли газоочистных сооружений и шламов [1]. Наибольший интерес уже несколько десятилетий представляет вовлечение в процесс плавки для черной металлургии красного шлама (КШ), который образуется как полупродукт при производстве глинозема из бокситов. Главным показателем для этого является содержание железа, которое в КШ доходит до 40–50% и содержится в основном в виде Fe_2O_3 [2]. Красные шламы в виде забалансовых материалов глиноземного производства в значительных объемах могут рассматриваться как дополнительный источник шихтового материала для получения чугуна и стали, при этом решается экологическая проблема за счет снижения объемов шламовых полей на производственных территориях алюминиевых предприятий [3].

Новые технологии по переработке отходов направлены на разработку способов утилизации с учетом многокомпонентного состава КШ для получения различных функциональных материалов, например, таких как строительные материалы, краски и пигменты, катализаторы, сорбенты или избирательно выделенные оксиды титана, алюминия, кремния и железа для дальнейшей переработки. Анализ показывает, что перспективным и эффективным с точки зрения решения экологических задач представляется прямое восстановление некоторых металлов из оксидов [4–6].

Таким образом, если красный шлам считать полупродуктом, прошедшим предварительную подготовку при получении глинозема, то наиболее перспективно организовать процесс получения окатышей, совмещенный с обработкой газами для получения восстановленных продуктов, которые могут выполнять функцию для упрочнения продуктов переработки [7, 8].

Образцы красного шлама были отобраны непосредственно со шламовых полей Уральского алюминиевого завода (г. Каменск-Уральский, Свердловская область). В процессе производства глинозема на этом заводе используют бокситы различных месторождений (северо-уральские, тиманские, ямайские, гвинейские бокситы), поэтому содержание некоторых компонентов, переходящих в красный шлак, в частности железа, может существенно изменяться.

На первом этапе образцы КШ для удаления внешней влаги (МОИ) направляли на операцию сушки в течение 2 часов при температуре 110 °С и далее направляли в мельницу Nietzsche. В качестве связующего для улучшения окомкования добавляли мелассу от 2 до 5%. Общие результаты химического состава образцов КШ были получены с использованием рентгенофлуоресцентного анализа. Установлено, что анализируемые образцы красного шлама, изученные при помощи Mastersizer 3000, в основном распределяются по размеру от 0,1 до 2 мм. Минералогический состав определен методом X-ray дифракции (XRD) на анализаторе BrukerAxs D8 Advance (Germany) с Cu катодом.

Установлено, что красный шлак в основе состоит из следующих компонентов: гематит (Fe_2O_3); каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$); ангидрит кальция ($CaSO_4$); гиббсит ($Al(OH)_3$); анатаз (TiO_2); кварц (SiO_2) и карбонат кальция ($CaCO_3$).

На рисунке 1 показана технологическая схема эксперимента комплексной переработки красного шлама в водородном потоке для получения агломерата с высоким содержанием металлизированной фазы.

После завершения первой стадии обработки окатышей в печи изменяли режим подачи газа и производили его замену с азота на водород. Увеличение давления водорода производили при комнатной температуре. Источником водорода являлась электрохимическая ячейка с пассивным нерасходуемым катодом, из которой при нагрузке 100 А во время электролиза воды происходило выделение водорода H_2 .

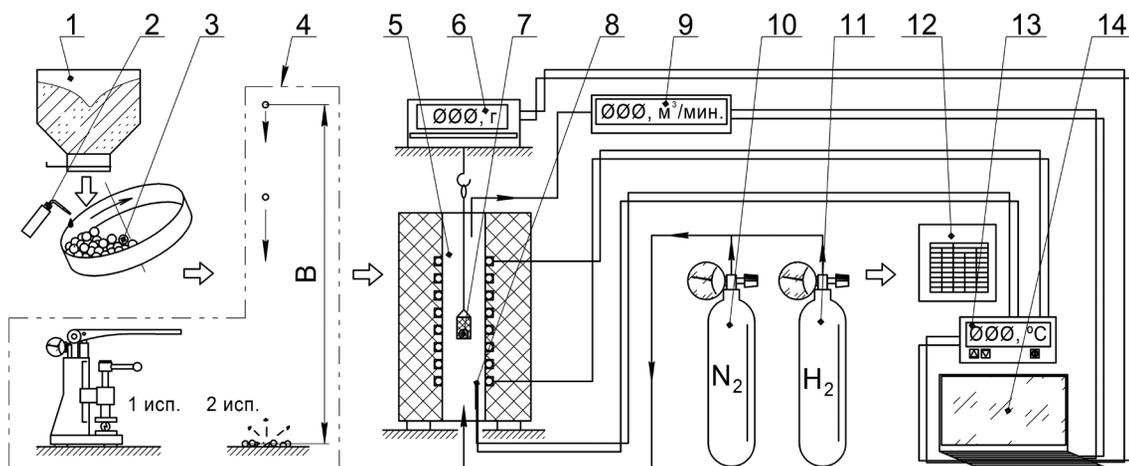


Рис. 1. Технологическая схема эксперимента комплексной переработки КШ:

- 1 – бункер с красным шламом; 2 – дозатор воды с мелассой; 3 – классификация окатышей по размеру; 4 – испытания на прочность; 5 – шахтная печь с корзиной Ni – Cr; 6 – электронные весы; 7 – корзина Ni – Cr с окатышами; 8 – нагревательный элемент и термопара; 9 – расходомер; 10 – баллон с азотом; 11 – емкость с водородом; 12 – цифровой преобразователь с ПИД-регулятором; 13 – термоконтроллер; 14 – ЭВМ

Часть оксидов (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO), которые являются пассивными к восстановительным процессам, необходимо переводить в шлаковую составляющую. С другой стороны, количество прореагировавшего кислорода при подаче водорода для восстановительных процессов некоторых оксидов можно соотнести с показателями потери массы. Для стандартных условий при фазовом переходе некоторых оксидов металлов и веществ в элементарное состояние, в частности натрия, цинк, свинец, при определенной температуре возгоняются в пары. В нашем случае при нагреве окатышей КШ и обработке до температуры $900\text{ }^\circ\text{C}$ проходит целый комплекс реакций восстановления (1–4).



При температурах термообработки в интервале $800\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ масса образцов практически не снижается. В интервале $897,0\text{--}1400,0\text{ }^\circ\text{C}$ потеря массы составляет $3,53\%$, и согласно предыдущим исследованиям именно в этот промежуток происходит разложение некоторых силикатов, что подтверждается эндотермическим пиком на кривой при $1290\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2).

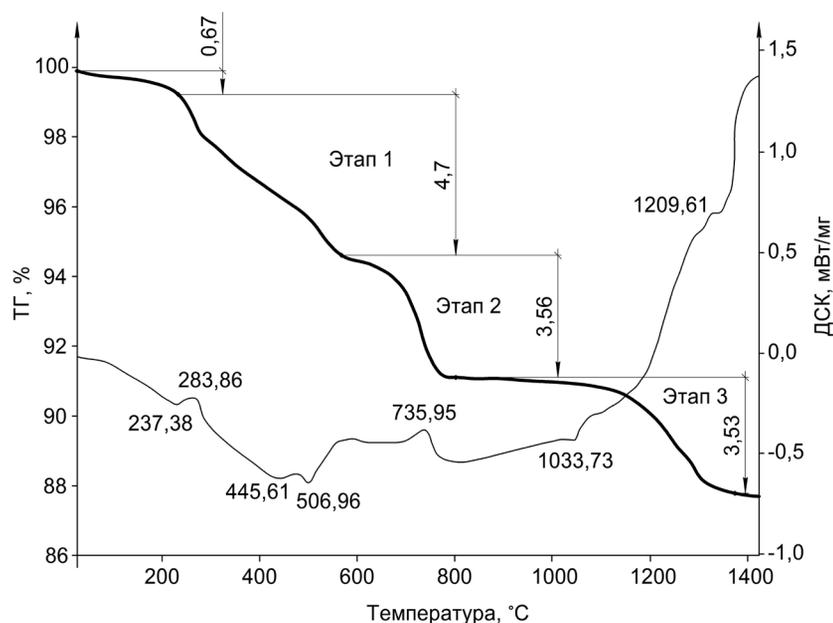
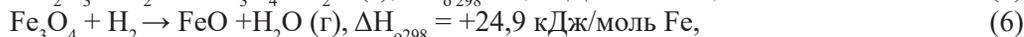
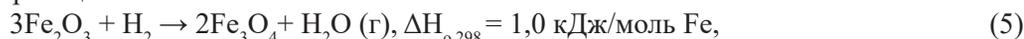
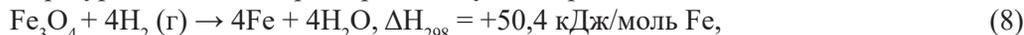


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая нагрева образца окатыша красного шлама (УАЗ)

Процессы фазовых переходов восстановления железа при нагреве от 800 до 900 °С проходят в три этапа по следующим реакциям:



Для интервала температур $T > 1100$ °С характерны следующие реакции:



Термодинамический анализ показывает, что оптимальные результаты (по выходу восстановленного железа) достигают степени восстановления 87% при прямой конверсии гематита в фазу магнетита [9].

Для определения расхода H_2 проводили опыты с изменением скорости его подачи в печь с 1, 1,5 и 2 л/мин при постоянной температуре (900 °С) в течение 30 минут. Установлено, что степень восстановления КШ окатышей имеет более быстрый рост с увеличением расхода водорода. Это объясняется увеличением количества водорода, что способствует повышению адсорбции водорода на поверхности окатыша и в последующем объясняет увеличение скорости реакции за счет диффузии газа через пограничный слой, а также повышает степень ионного обмена, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости всех остальных стадий химических реакций.

Высокое значение степени восстановления КШ на ранних стадиях зависит от термодинамического потенциала реакции восстановления гематита и магнетита до вюстита. Относительное снижение скорости восстановления на заключительном этапе связано с восстановлением FeO до Fe.

Изучение кинетических особенностей восстановления необходимо для понимания хода восстановительных процессов, особенно для прогноза фазовых переходов при изменении энергии активации. Зависимости $1-2/3R-(1-R)^{2/3}$ от времени для различных температур восстановления характеризуются прямолинейными графиками (рис. 3). Применяя несколько кинетических моделей к процессу восстановления, были получены следующие результаты. Энергия активации реакции восстановления и предэкспоненциальный коэффициент могут быть рассчитаны с помощью уравнения Аррениуса. Энергия активации составляет 35 кДж/ моль.

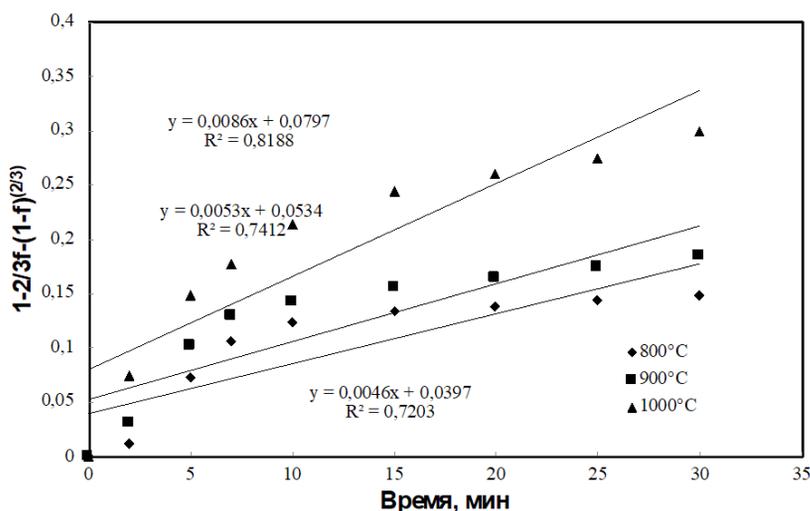


Рис. 3. Зависимость $1-2/3R-(1-R)^{2/3}$ (контролируемая диффузия) от времени восстановления КШ водородом

В результате проведенных экспериментов получены железосодержащие продукты, которые могут стать альтернативным сырьем при дефиците железорудной базы [10]. Проведенный комплекс исследований по переработке красного шлама Уральского алюминиевого завода показал возможность получения высокопрочных агломератов с элементами восстановленного железа до 87% при создании технологических условий нагрева окатышей в восстановительной среде технического водорода.

Установлено, что при увеличении температуры обжига окатышей увеличивается их прочность, что связано с ростом фаз восстановленного железа при снижении общего уровня пористости. При заданной скорости водородного потока в объеме печи обеспечивается восстановление оксидов железа до 87%, при последовательном увеличении температуры со скоростью 20 °С/мин в интервале 800–1000 °С.

Контроль диффузии позволил получить уравнение для расчета энергии активации процесса восстановления оксидов железа в водородном потоке $1-2/3R-(1-R)^{2/3} = kt$. Значение энергии активации при 800–1000 °С составило 35 кДж/моль.

Таким образом, использование в качестве восстановительной атмосферы водорода при нагреве окатышей красного шлама позволяет получить агломераты с достаточной степенью прочности при содержании железа 70–80% без примесей натрия, фосфора, цинка. Такой подход дает основание использовать агломераты из красного шлама в качестве альтернативного сырья для доменной плавки.

Список литературы

1. Abd El-Gawad H. H., El-Hussiny N. A., Wassf M. A., Khalifa M. G., Iskander B. A., Shalabi, M. E. H. Briquetting of Egyptian ilmenite ore with different organic binder and reduced its in hydrogen in temperature range 800–1200 °C // *Science of Sintering*. 2014. V. 46 (2). P. 205–216.
2. Busè R., Mombelli D., Mapelli C. Metals recovery from furnaces dust: Waelz process // *La Metall. Ital.* 2014. V. 106. P. 19–27.
3. Cao J. L., Yan Z. L., Deng Q. F., Wang Y., Yuan Z. Y., Sun G., Jia T. K. et al. Mesoporous modified-red-mud supported Ni catalysts for ammonia decomposition to hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. V. 39 (11). P. 5747–5755. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.169>.
4. Das B., Prakash S., Reddy P. S. R., Misra V. N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries // *Resources, Conservation and Recycling*. 2007. V. 50 (1). P. 40–57. Retrieved May 25, 2015. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344906001297>.
5. Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries // *Resources, Conservation and Recycling*. 2006. V. 48 (4). P. 301–314.
6. Lebedev A. B., Utkov V. A., Khalifa A. A. Sintered sorbent utilization for H₂S removal from industrial flue gas in the process of smelter slag granulation // *Journal of Mining Institute*. 2019. V. 237. P. 292–297.
7. Liu Yanju, Naidu R. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste Management*. 2014.
8. Mccann G., Strezov V., Lucas J. A. Iron Ore Characterisation during High Temperature Thermal Processing // *Dev. Chem. Eng. Mineral Process*. 2004. V. 12 (3/4). P. 1–14.
9. Mombelli D., Barella S., Gruttadauria A., Mapelli C. Iron Recovery from Bauxite Tailings Red Mud by Thermal Reduction with Blast Furnace Sludge // *Applied Sciences*. 2019. V. 9 (22). P. 4902. DOI:10.3390/app9224902.
10. Utkov V. A., Leontiev L. I. Increasing the strength of agglomerates and pellets with bauxite red Mud // *Stal'*. 2005. №9. P. 2–4.

УДК 669.712.1.002.68. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.50.20.142

ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ФОРМОВАНИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КРАСНЫЙ ШЛАМ

М. А. Кирилова, А. Б. Лебедев

*(ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»),
г. Санкт-Петербург, Россия, rrrrrazzzzz@bk.ru, 2799957@mail.ru)*

Для изучения влияния условий формовки изделий из шихты, содержащей красный шлам (КШ), в лабораторных условиях применялись все три основных способа формовки: прессование из влажного порошка, пластическое формование и грануляция на тарельчатом грануляторе [1]. Прессование осуществлялось в разборных металлических формах под давлением 200 кгс/см², изготавливались образцы в виде цилиндров $d = 25$ мм и $h = 25$ мм. Пластическое формование производилось на прессе с перфорированной головкой, позволявшей формовать жгуты диаметром 15 мм [2].

Дифференциально-термический анализ показал, что в КШ содержится значительное количество геолообразных окислов железа, алюминия и кремния, гидроалюмосиликат натрия и карбонат кальция. Зафиксированы эндотермические эффекты при 200–210 °С (гидроалюмосиликат натрия), 320–380 °С (гидроокиси железа и алюминия), 500–520 °С (гидрогель окиси железа) и 890 °С (кальцит) (рис.).

КШ, образующиеся при выщелачивании глинозема из бокситов, представляют собой тонкодисперсный порошок красного цвета. Основными составляющими КШ окислами являются: Fe₂O₃ – 35÷50%; Al₂O₃ – 10÷15%; CaO – 10÷15%; SiO₂ – 5÷10%.

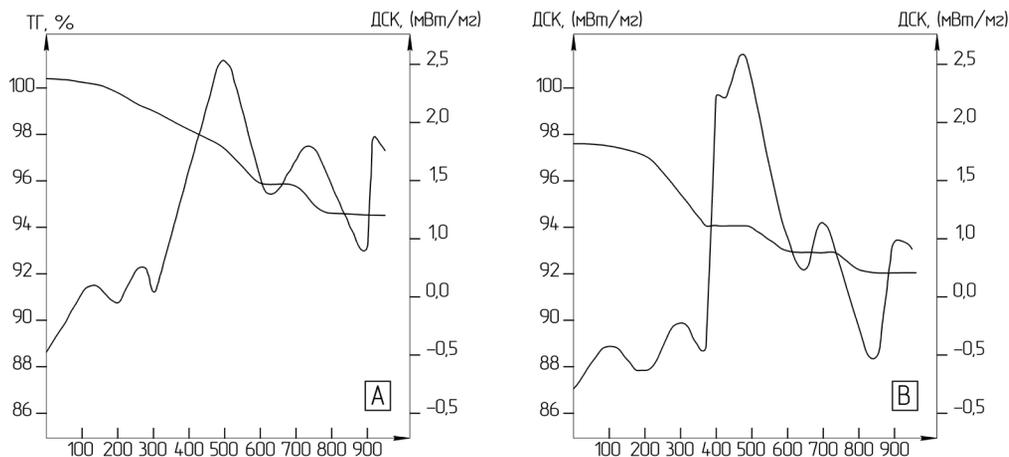


Рис. Термогравиметрические показатели: А – КШ вблизи сливной трубы; В – КШ из центра отвала

Для грануляции шихта превращалась в порошок и обрызгиванием скатывалась на наклонной тарелке в шарики диаметром 10–15 мм. Обжиг лабораторных образцов проводился при температуре 1180–1280 °С [3].

Установлено, что КШ различного возраста отличаются друг от друга в основном по содержанию карбоната кальция [4].

Плавокость, текучесть и размягчение КШ представлены в таблице.

Таблица

Плавокость красных шламов, °С

№ п/п	Наименование пробы	Размягчение	Плавление	Текучесть
1.	Красный шлам, свежий от оголовка сливной трубы	1244	1342	1381
2.	Красный шлам из отвала (карта № VI)	1318	1358	1404

Установлено, что для КШ свойственен короткий интервал плавления, но превышающий 50÷100 °С. Эта особенность обусловлена тем, что легкоплавкие эвтектики в системах (R₂, R) O – SiO₂ образуются в ограниченных количествах из-за недостатка кремнезема, и поэтому основным фактором образования расплава является эвтектика в системе FeO – Al₂O₃, появляющаяся при температуре 1330 °С. Видимо, для увеличения интервала плавокости и обеспечения спекания шихт к КШ требуется кремнеземистая добавка [5].

Определение пластичности КШ по обычно принятой методике оценки керамического сырья показало:

- 1) водосодержание при пределе текучести по Аттербергу – 31 %;
- 2) водосодержание при пределе раскатывания – 27 %;
- 3) число пластичности – 4 %.

Обычно керамические массы при числе пластичности менее 7 считаются малопластичными и практически не пригодными для формования пластическим способом [6]. В соответствии с этим для повышения связности КШ к ним требуется добавка пластифицирующих веществ. Поверхностно активные вещества, обычно применяемые в этих целях, в данном случае использоваться быть не могут, так как их выгорание будет способствовать восстановлению окиси трехвалентного железа до окиси двухвалентного железа и вспучиванию спекающегося черепка. Поэтому наиболее целесообразной надо считать добавку к шламу пластичных глин [7].

Список литературы

1. Логинова И. В. Красные шламы глиноземного производства как высокожелезистое сырье для черной металлургии / И. В. Логинова, А. А. Шопперт, А. В. Кырчиков, С. Ф. Ордон, И. С. Медякина // *Сталь*. 2016. № 1. С. 67–70.
2. Mumrin V. et al. Environmentally clean materials from hazardous red mud, ground cooled ferrous slag and lime production waste // *Journal of Cleaner Production*. 2017. V. 161. P. 376–381.
3. Пягай И. Н. Карбонизационный способ переработки отходов глиноземного производства – альтернативная технология извлечения редких металлов / И. Н. Пягай, Э. А. Кремчеев, Л. А. Пасечник, С. П. Яценко // *Цветные металлы*. 2020. Т. 10. С. 56–63.

4. Zinoveev D. V. et al. Global recycling experience of red mud – a review. Part i: pyrometallurgical methods // *Izvestiya Ferrous Metallurgy*. 2018. V. 61. № 11. P. 843–858.
5. Lebedev A. B. Sintered sorbent utilization for H₂S removal from industrial flue gas in the process of smelter slag granulation / A. B. Lebedev, V. A. Utkov, A. A. Khalifa // *Journal of Mining Institute*. 2019. V. 237. P. 292–297.
6. Samouhos M. et al. Controlled reduction of red mud by H₂ followed by magnetic separation // *Minerals Engineering*. Elsevier Ltd, 2017. V. 105. P. 36–43.
7. Agrawal S. Carbothermic Microwave Processing for the Enrichment of Iron Ore / S. Agrawal, N. Dhawan // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2020. V. 6. P. 355–366.

УДК 669.712:669.162:661.862.22. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.77.74.143

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ ПОРОШКОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ БОКСИТОВ И КРАСНЫХ ШЛАМОВ

Л. А. Пасечник, И. С. Медянкина, В. М. Скачков, С. А. Бибанаева, В. Г. Бамбуров
(Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru)

Бокситы и образующиеся в глиноземном производстве отходы – красный шлам (КШ) характеризуются высоким содержанием соединений железа и могут являться перспективным сырьем для получения магнетитовых порошков и концентрата. Возрастающие объемы производства глинозема и, соответственно, выбрасываемых отходов требуют создания подходов к рациональному использованию добытого минерального сырья. Методы извлечения магнетита из низкосортных железных руд предполагают их предварительную обработку восстановлением, окислением или термическим разложением [1–4]. Широко используются гидрохимические подходы [5–7] к синтезу магнитных фаз, которые могут являться компонентами магнитных коллоидов, газовых датчиков и сенсоров, сорбентов, пигментов и биомедицинских материалов. Одним из эффективных методов синтеза и модификации оксидов, приводящих к образованию оксидных, неоксидных и даже металлических частиц с контролируемыми формой и размером, является автоклавная обработка в жидкой среде [8].

После размола бокситов (СУБР) магнетит и «наполотое» железо по существующей технологии проходят по технологической «цепочке» и выводятся с КШ. Однако потенциальных потребителей такого железосодержащего сырья не устраивает низкое содержание железа в текущем КШ, в том числе и в виде магнетита, а технологов – сложность предварительного обезвоживания тонкодисперсного шлама (<40 мкм) и необходимость сушки для предотвращения смерзания в холодное время года. В ИХТТ УрО РАН проводятся исследования с целью определения условий глубокой магнетизации оксидов железа в КШ и бокситах, а также более полного выделения глинозема и получения других продуктов. Особое внимание уделяется как созданию новых безотходных технологий для исходного природного сырья, так и вовлечению в переработку накопленного и текущего техногенного сырья. Этот вопрос актуален в свете введения в 2022 году налога на добычу полезных ископаемых для компаний, занятых в металлургической промышленности, и при разработке новых месторождений. Введение трансграничного углеродного налога (ТУР, новое климатическое регулирование стран европейского союза) с 2026 года также потребует применения гибких комбинированных технологий получения целого спектра товарной продукции в едином цикле.

В результате проведенных экспериментов по гидрохимическому выщелачиванию в присутствии магнетизирующих добавок (солей железа (II), порошков металлов Al, Fe, Ca, Mg и их смеси) были получены магнетитсодержащие (магнетизированные) шламы (МКШ) и бокситы (МБ). На рисунке 1 приведены рентгенограммы исходного КШ ОАО «БАЗ» и продуктов гидротермальной обработки КШ и боксита СУБР, отмечены фазы гематита и магнетита. Результаты РФА и химического анализа свидетельствуют о существенном снижении алюминийсодержащих фаз и изменении количественного соотношения фаз оксидов железа в продуктах обработки по сравнению с исходным сырьем. Общее содержание железа выросло за счет растворения алюминия с высокими выходами $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$,%, а также благодаря введению железосодержащих добавок. Как и ожидалось, при введении соединений железа (II) и при появлении в пульпе восстановителя часть гематита перешла в магнетит Fe_3O_4 [9].

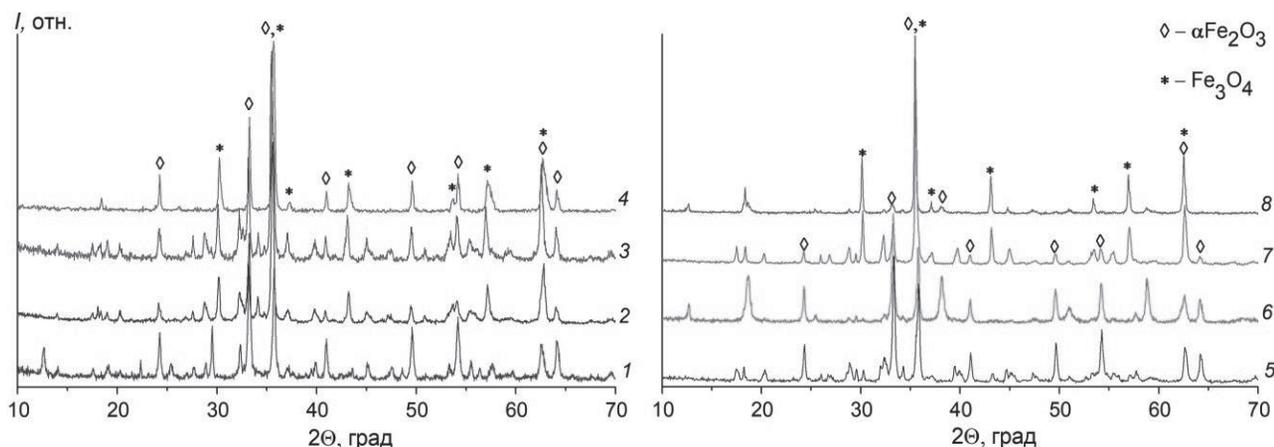


Рис. 1. Дифрактограммы исходного КШ (1) и продуктов гидротермальной обработки КШ в присутствии FeSO_4 (2) и Al (3), гематита с FeSO_4 (4) и боксита в присутствии Ca (5), Mg (6), Fe (7) и смеси Fe-Al-Mg (8)

Существование алюминия в боксите в фазе бемита $\text{AlO}(\text{OH})$ позволило снизить температуру обработки до 220°C . Выбор состава металлов был обусловлен и ограничен реакциями, протекающими в глиноземном производстве с получением алюминийсодержащих щелочных растворов. В частности, щелочноземельные Ca и Mg были использованы взамен извести для разрушения упорных алюмосиликатов боксита, способствуя растворению алюминия и увеличению содержания железа в продуктах. Результаты по высокому (17,5%) остаточному содержанию Al_2O_3 при замене металлического Ca на Mg свидетельствуют о меньшей эффективности как выщелачивания глинозема, так и синтеза магнетита с величиной конверсии гематита в магнетит всего 2,6% с Mg и 18,7% с Ca . В то же время введение порошка Fe и смеси Fe-Al-Mg показало наилучшие результаты по низкому остаточному содержанию алюминия до 5–9% Al_2O_3 и наибольшей конверсии гематита в магнетит – около 94%.

Варьирование количества извести при выщелачивании глинозема из КШ позволило обосновать выбор оптимального мольного отношения CaO/SiO_2 , равного 0,3 (рис. 2, а) [9]. При этом изменение состава кальцийсодержащей добавки ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2) и температуры ($230\text{--}270^\circ\text{C}$), а также введение соли Fe (II) не оказало значительного влияния на извлечение глинозема из КШ (рис. 2, б). Введение 10% сульфата железа (II) снизило извлечение алюминия менее 70% только при выщелачивании при температуре 230°C . Повышение температуры и количества добавки железа закономерно способствовало увеличению доли магнетита в обесщелоченном магнетизированном шламе.

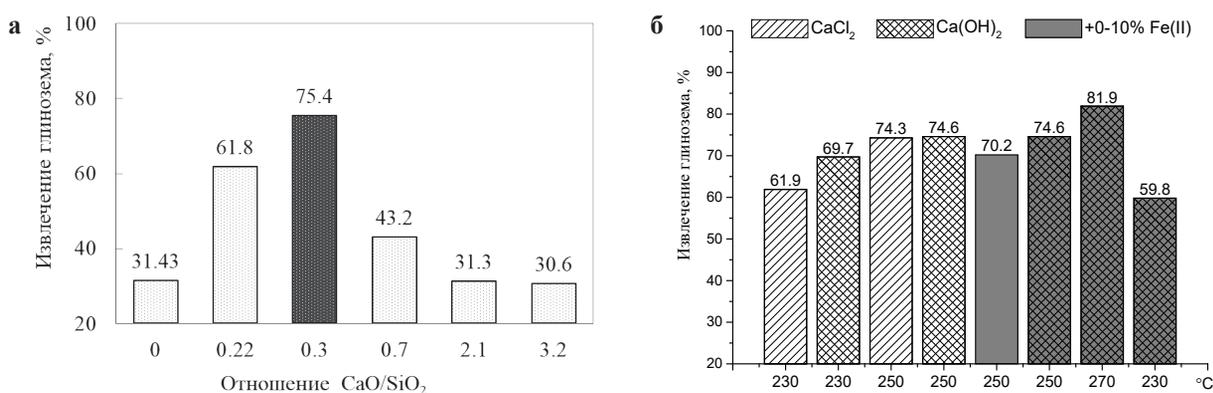


Рис. 2. Извлечение глинозема из КШ: (а) от мольного отношения CaO/SiO_2 и (б) от состава Ca -содержащей добавки при $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,3$, температуры и содержания соли Fe (II)

Сопоставление содержания железа в КШ и бокситах подтверждает целесообразность выщелачивания исходного природного сырья в присутствии магнетизирующих добавок, которые обеспечивают высокое извлечение глинозема и получение магнетитсодержащего порошкового продукта. Исследования морфологии частиц магнетизированных порошков методом сканирующей электронной микроскопии показали, что при проведении восстановительного выщелачивания бокситов происходит формирова-

ние кубических и призматических микрочастиц магнетита без образования гематита в КШ, который характеризуется тонкодисперсными частицами. Подобный процесс наблюдается при повторном выщелачивании КШ в присутствии восстановителей. Однако растворение устойчивой фазы гематита и других железосодержащих фаз, сформировавшихся в условиях автоклавного выщелачивания бокситов, восстановление Fe (III) до Fe (II), а также зарождение и рост новых полиэдрических частиц Fe_3O_4 требуют большего времени, чем растворение минералов боксита.

На магнетизированном шламе проведена сухая магнитная сепарация с получением продукта, для которого намагниченность насыщения M_s в полях выше 3 кОе составила 29,45 э.м.е./г, а остаточная намагниченность M_r – 5,45 э.м.е./г. Для магнетитовых порошков, полученных обработкой боксита, наибольшие значения M_s и M_r установлены как 57,5 э.м.е./г и 7,64 э.м.е./г. Близкие значения получены для концентрата, выделенного в присутствии фосфатной оттирки методом магнитной сепарации из КШ с выходом 6%. Разработанные параметры показывают перспективу увеличения объема магнитного продукта как из отходов переработки бокситов, так и непосредственно из природного сырья [10–12].

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами научно-исследовательских работ ИХТТ УрО РАН.

Список литературы

1. Grudinsky P., Zinoveev D., Yurtaeva A. et al. Iron Recovery from Red Mud Using Carbothermic Roasting with Addition of Alkaline Salts // J. Sustain. Metall. 2021. Vol. 7. P. 858–873.
2. Yuan S., Zhang Q., Yin H., Li Y. Efficient iron recovery from iron tailings using advanced suspension reduction technology: A study of reaction kinetics, phase transformation, and structure evolution // J. Hazard. Mater. 2021. Vol. 404. Part B. Art. 124067.
3. Dhupe A., Gokarn A. N. Studies in the thermal decomposition of natural siderites in the presence of air // Int. J. Miner. Process. 1990. Vol. 28. P. 209–220.
4. Pan Y., Zhu R., Banerjee S. K., Gill J., Williams Q. Rock magnetic properties related to thermal treatment of siderite: behavior and interpretation // J. Geophys. Res. 2000. Vol. 105 (B1). P. 783–794.
5. Nabyouni G., Julae M., Ghanbari D. et al. Room temperature synthesis and magnetic property studies of Fe_3O_4 nanoparticles prepared by a simple precipitation method // J. Ind. Eng. Chem. 2015. Vol. 21. P. 599–603.
6. Shahrashoub M., Bakhtiari S., Afroosheh F., Googheri M. S. Recovery of iron from direct reduction iron sludge and biosynthesis of magnetite nanoparticles using green tea extract // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2021. Vol. 622. Art. 126675.
7. Козерожец И. В., Панасюк Г. П., Семенов Е. А. и др. Исследование превращений наноразмерного порошка бемита и $\gamma-Al_2O_3$ при термической обработке // Неорг. материалы. 2019. Т. 55, №9. С. 975–983.
8. Владимирова Е. В., Дмитриев А. В., Кандауров М. В. Влияние метода синтеза на формирование агломератов мультиферрита $BiFe_{0.93}Mn_{0.07}O_3$ // ЖНХ. 2019. Т. 64, №6. С. 565–571.
9. Pasechnik L. A., Skachkov V. M., Bogdanova E. A. et al. A promising process for transformation of hematite to magnetite with simultaneous dissolution of alumina from red mud in alkaline medium // Hydrometallurgy. 2020. Vol. 196. Art. 105438.
10. Пат. RU 2683149 C1. Способ получения магнетита / Пасечник Л. А., Скачков В. М., Яценко С. П., Скрябнева Л. М., Медянкина И. С. Опубл. 26.03.2019.
11. Пат. RU 2750429 C1, МПК C22B 1/00 C01G 49/08. Способ получения магнетита / Бибанаева С. А., Пасечник Л. А., Скачков В. М. Опубл. 28.06.2021.
12. Пат. RU 2741030 C1, МПК C22B 15/00, C01F 7/02. Способ переработки бокситов / Бибанаева С. А., Пасечник Л. А., Скачков В. М., Яценко С. П., Сабирзянов Н. А.: заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. № 2020124970; заявл. 28.07.2020; опубл. 22.01.2021, Бюл. №3. 6 с.

КОМПЛЕКСНАЯ ПИРО-ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КРАСНЫХ ШЛАМОВ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ, ТИТАНА И СКАНДИЯ

Д. В. Зиновеев¹, П. И. Грудинский¹, В. Г. Дюбанов¹, Л. А. Пасечник², А. Л. Петелин³
(1 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, *dzinoveev@imet.ac.ru*; 2 – Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, *pasechnik@ihim.uran.ru*; 3 – НИТУ МИСЦ, г. Москва, Россия, *Alexander-petelin@yandex.ru*)

Получение глинозема из бокситовой руды методом Байера сопровождается образованием значительного количества опасных твердых отходов – красных шламов (КШ). В настоящее время эти отходы не перерабатывают, а складировать в специальные отвалы, что представляет серьезную опасность для окружающей среды из-за возможности попадания содержащейся в них щелочи в грунтовые воды [1]. На 2014 г. на территории Уральского алюминиевого завода (АО «УАЗ») накоплено более 63 млн т красных шламов, на территории Богословского алюминиевого завода (АО «БАЗ») – более 40 млн т, а их ежегодное образование в России, по данным РУСАЛ, составляет более 12 млн т [2].

В таблице представлены химические составы образцов красных шламов непосредственно со шламохранилища АО «БАЗ» и обесщелоченного путем обработки известковым молоком с АО «УАЗ».

Таблица

Химический состав красных шламов, % масс.

Предприятие	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	S	Sc	п.п.п.*
АО «БАЗ»	49,81	8,71	12,77	4,67	9,26	0,65	0,26	3,30	0,85	0,48	0,014	9,23
АО «УАЗ»	36,9	8,71	11,8	3,54	23,8	1,01	0,95	0,27	0,42	0,14	0,008	12,45

* – потери при прокаливании

По своему химическому составу красные шламы представляют собой комплексное железо-глиноземистое техногенное сырье, которое также содержит значительные количества таких ценных элементов, как титан и скандий.

В ИМЕТ РАН совместно с НИТУ МИСЦ в 2018–2021 гг. при поддержке гранта РФФИ разработана принципиальная технологическая схема комплексного рециклинга красных шламов с получением железного и титанового концентратов, а также глинозема, представленная на рисунке 1. Схема включает твердофазное восстановление железа в присутствии солей щелочных металлов, отделение его магнитной сепарацией с получением железного концентрата и алюминий-силикатных хвостов с последующим гидрохимическим вскрытием.

Возникающая на первом этапе технологии основная проблема заключается в слишком малом размере восстановленных частиц железа, которые не удается полностью отделить от пустой породы в процессе магнитной сепарации. С целью увеличения размеров образующихся частиц металла были проведены исследования по влиянию добавок солей щелочных металлов (Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂SO₄ и K₂SO₄), температуры обжига, времени выдержки и основности шламов на процесс роста зерен железа. Показано, что все изученные добавки способствуют укрупнению зерен восстановленного железа в процессе обжига, и по степени влияния их можно расположить в следующем порядке: Na₂SO₄ > Na₂CO₃ > K₂SO₄ > K₂CO₃. Влияние количества добавки Na₂SO₄ и температуры карботермического восстановления КШ АО «БАЗ» на размеры зерен восстановленного железа показано на рисунке 2 [3, 4].

Исследование кинетики роста частиц железа в процессе восстановительного обжига КШ показало, что присутствие солей щелочных металлов приводит к образованию жидкой фазы, что ускоряет диффузию железа и повышает скорость роста металлических частиц. При этом сульфаты щелочных металлов оказывают большее воздействие на рост частиц железа по сравнению с карбонатами за счет образования по краям металлических зерен сульфидов железа и снижения поверхностного натяжения на границе металл – оксидная фаза. Предложены кинетические уравнения, позволяющие рассчитать размеры зерен металлического железа в процессе восстановительного обжига красного шлама в присутствии

и в отсутствии добавок солей щелочных металлов. Корреляция между расчетными и экспериментальными значениями размеров металлических частиц представлена на рисунке 3.

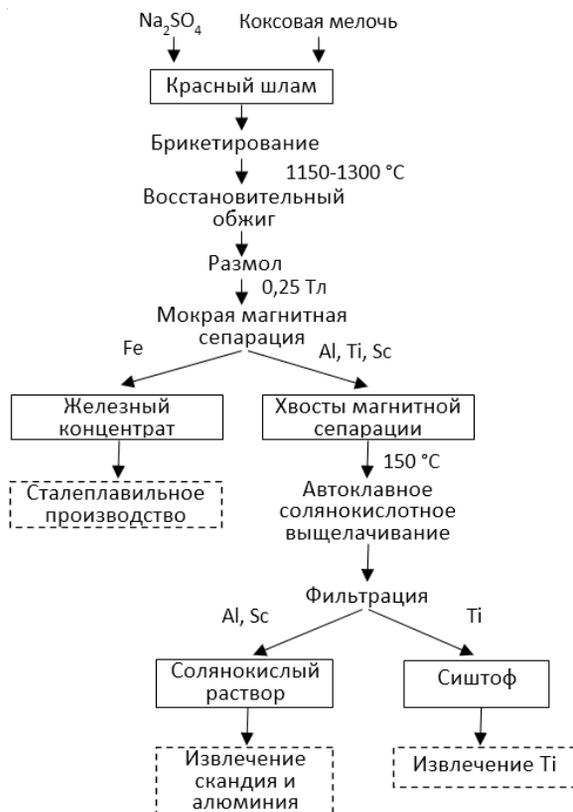


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки красных шламов

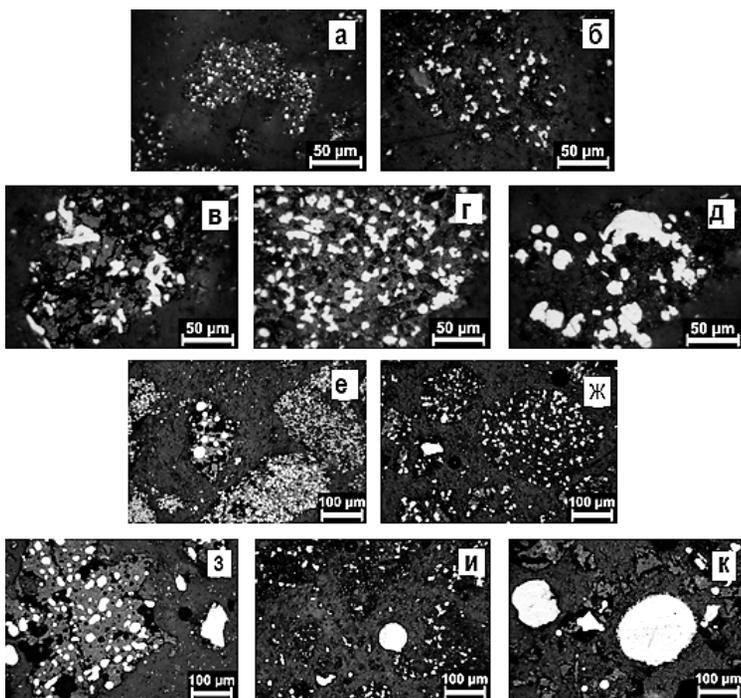


Рис. 2. Микроструктура образца красного шлама БАЗ после карботермического обжига в течение 180 мин. без добавок (а) и с добавкой 9,1% (б), 13,65% (в), 18,2% (г), 27,3% (д) Na_2SO_4 при 1150 °С; без добавок (е) и с добавкой 9,1% (ж), 13,65% (з), 18,2% (и), 27,3% (к) Na_2SO_4 при 1200 °С

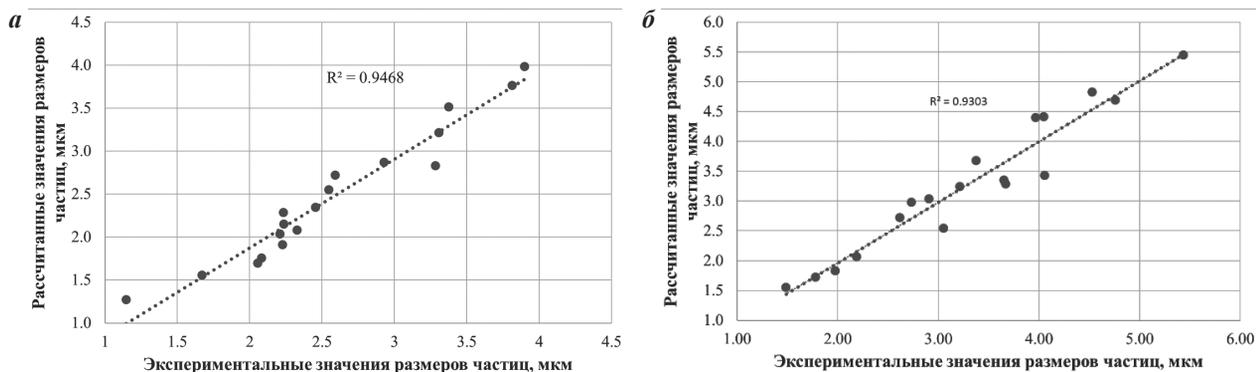


Рис. 3. Корреляция между экспериментальными и рассчитанными значениями размеров частиц железа при восстановлении красного шлама БАЗ без добавок (а) и с добавкой 13,65% (б) Na_2SO_4

В результате мокрой магнитной сепарации восстановленных образцов получены концентраты с извлечением железа более 90%, содержанием железа в концентрате более 87%. Показано, что в присутствии сульфата натрия возможно получение качественных железных концентратов уже при температуре 1150 °С [5].

После удаления магнитной фракции хвосты магнитной сепарации подвергали автоклавному солянокислотному вскрытию с целью перевода в раствор алюминия и РЗЭ. При оптимальных условиях в раствор переходит 90% Al, 91% Sc и более 80% других РЗЭ, а в твёрдом остатке концентрируются TiO_2 и SiO_2 . Повышение концентрации кислоты до 20% позволило повысить степень извлечения Al до 93%, Ti до 82% и Sc до 98%. Полученный раствор может быть использован для извлечения алюминия и скандия, а твердый остаток, содержащий до 20% TiO_2 , является сырьем для получения пигментного диоксида титана [7].

В результате исследований показана принципиальная возможность полной переработки красных шламов с получением продукции для черной и цветной металлургии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24186-мк.

Список литературы

1. Anton A. et al. Modelling the potential effects of the hungarian red mud disaster on soil properties // Water. Air. Soil Pollut. 2012. Vol. 223, №8. P. 5175–5188.
2. Набиряя темп. Отчет об устойчивом развитии. 2018. 176 с. [Электронный ресурс]. URL: <https://rusal.ru/upload/iblock/454/4540d91ce09d22a8b951f574b6ac8474.pdf>. (дата обращения: 27.09.2021).
3. Zinoveev D. et al. Influence of Na_2CO_3 and K_2CO_3 addition on iron grain growth during carbothermic reduction of red mud // Metals (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. Vol. 9, № 12. P. 1313.
4. Grudinsky P. et al. Influence of Sodium Sulfate Addition on Iron Grain Growth during Carbothermic Roasting of Red Mud Samples with Different Basicity // Metals (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2020. Vol. 10, № 12. P. 1571.
5. Grudinsky P. et al. Iron Recovery from Red Mud Using Carbothermic Roasting with Addition of Alkaline Salts // J. Sustain. Metall. Springer International Publishing, 2021. Vol. 7, №3. P. 858–873.
6. Zinoveev D. et al. Research on high-pressure hydrochloric acid leaching of scandium, aluminum and other valuable components from the non-magnetic tailings obtained from red mud after iron removal // Metals (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 11, №3. P. 469.

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА ГИДРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

С. А. Бибанаева, Н. А. Сабирзянов, Л. А. Пасечник, В. М. Скачков, В. Т. Суриков
(Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, bibanaeva@mail.ru)

Аннотация. Работа посвящена изучению влияния добавки гранул металлического алюминия на процесс производства глинозема в условиях высокотемпературного автоклавного выщелачивания.

Ранее была установлена возможность параллельного выщелачивания алюминия и восстановления железа диаспор-бемитовых бокситов и красных шламов (КШ) в присутствии реагентов, способствующих снижению потерь алюминия с отработанным шламом и протеканию процесса конверсии гематита в магнетит [1–2]. Показано положительное влияние металлсодержащих добавок, создающих восстановительные условия ведения процесса.

В представленной работе был использован КШ, содержащий (масс. %) 31,45 Fe₂O₃; 11,33 Al₂O₃; 3,84 TiO₂; 9,79 CaO; 2,29 Na₂O и др. Восстановительное выщелачивание проводили при варьировании концентрации NaOH и соотношения Ж:Т = (4–8):1, в качестве восстановителя использовали гранулированный алюминий (ч. д. а.) в количестве 2–4% от массы боксита. Подготовленная пульпа загружалась в лабораторный автоклав (Parr 4560) и выдерживалась при температуре 260 °С и давлении 35–36 атм. в течение 6 часов при перемешивании со скоростью 100 об/мин. По окончании фильтрат и отработанный шлам разделяли центрифугированием и анализировали различными физико-химическими методами. Химический анализ использовали для определения Na₂O и Al₂O₃ в алюминатном растворе, для изучения состава и морфологии отработанного шлама – рентгенофазовый анализ (РФА, Shimadzu XRD 700) и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ, JEOL JSM 6390 LA).

Исходный КШ представлен фазами гематита, гидроксида алюминия, кальциевыми и натриевыми алюмосиликатами, как видно на рисунке. В результате проведения автоклавной обработки при Ж:Т = 4:1 в присутствии металлического алюминия в отработанном КШ наблюдается появление фазы магнетита вследствие частичного восстановления железа (III) в составе гематита в восстановительной атмосфере. Это приводит к снижению содержания гематита на фоне образовавшихся кальциевых и непрореагировавших натриевых алюмосиликатов. Увеличение концентрации щелочи в автоклавной пульпе и повышение соотношения Ж:Т до 8:1 в равных условиях соотношения КШ к металлическому алюминию способствуют полному разрушению натриевых алюмосиликатов и увеличению выхода алюминия в алюминатный раствор до 85 масс. %. При этом содержание натрия в отработанном КШ снижается до 0,65 масс. %.

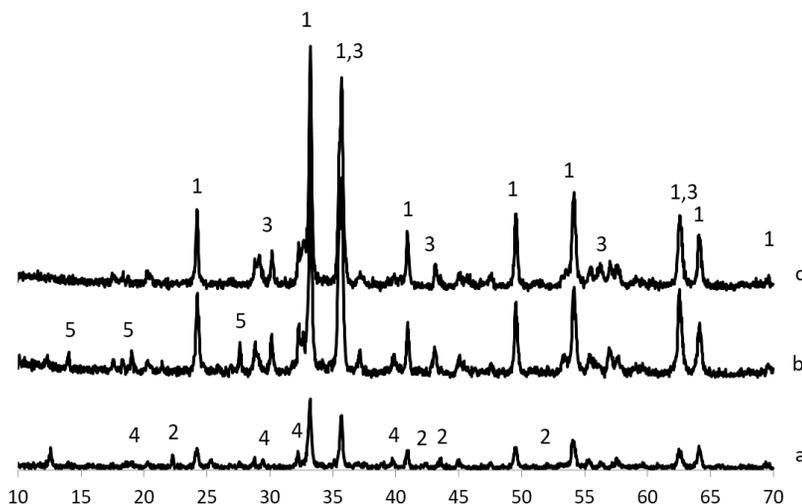


Рис. Дифрактограммы КШ: *a* – исходный, *b* – отработанный при Ж: Т = 4:1, *c* – отработанный при Ж:Т = 8:1; фазы: 1 – Fe₂O₃; 2 – AlO(OH); 3 – Fe₃O₄; 4 – Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈; 5 – Na₈Al₆Si₆O₂₄(OH)₂

Таким образом, показано, что металлический алюминий может быть использован в качестве восстановительного и выщелачивающего реагента при высокотемпературной автоклавной переработке КШ глиноземного производства с получением магнетитсодержащего отработанного КШ. Также отработанные КШ, помимо магнитной фазы, характеризуются низким содержанием алюминия и натрия.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А19-119031890028-0).

Список литературы

1. Бибанаева С. А., Пасечник Л. А., Скачков В. М., Суриков В. Т., Яценко С. П. Влияние металлических добавок при гидрохимической переработке диаспор-бемитовых бокситов на физико-химические свойства восстановленных шламов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. Вып. 12. С. 784–791. DOI: 10.26456/pcasenn/2020.12.784.
2. Пат. 2741030 Российская Федерация, МПК51 С22В 15/00, С01F 7/02. Способ переработки бокситов / Бибанаева С. А., Пасечник Л. А., Скачков В. М., Яценко С. П., Сабирзянов Н. А.: заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. № 2020124970; заявл. 28.07.2020; опубл. 22.01.2021, Бюл. № 3. 6 с.

УДК 542.61:546.631. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.83.81.146

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕССЫ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗЭ И СКАНДИЯ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ (ТОДГА) ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Г. В. Костилова, В. Э. Шаров, Е. В. Сальникова, В. И. Жилов

*(Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
г. Москва, Россия, galyna_k@mail.ru)*

Красные шламы (КШ) – крупнотоннажные высокотоксичные отходы алюминиевого производства, которые рассматриваются в качестве сырьевого источника такого редкого и дорогого металла, как скандий.

Ранее было показано, что в качестве экстрагента для селективного извлечения скандия может быть использован тетраоктилдигликольамид (ТОДГА) [1, 2]. Наиболее эффективно процесс извлечения может быть проведен из азотнокислых растворов, в связи с чем были определены оптимальные условия проведения процесса азотнокислого выщелачивания КШ, позволяющие получить растворы, пригодные для дальнейшего экстракционного концентрирования скандия [3].

В настоящей работе были рассмотрены различные варианты проведения реэкстракции скандия и соэкстрагирующихся тяжелых РЗЭ после его селективного извлечения ТОДГА из растворов азотнокислого выщелачивания КШ.

Известно, что для снижения вязкости экстрагента и достижения полноты реэкстракции возможно проведение процесса при повышенных температурах. Для оценки возможности проведения процессов реэкстракции Sc и сопутствующих элементов из органических фаз экстракционных систем разбавленными растворами кислот были определены температурные зависимости величин коэффициентов распределения (*D*) элементов (табл. 2, 3). В качестве модельного был использован раствор с содержанием элементов, близким к их содержанию в растворе после азотнокислого растворения КШ при соотношении Т:Ж = 1:20, с учетом 20% (исходя из полученных ранее данных) растворения оксида железа (табл. 1).

Таблица 1

Содержание элементов в модельном растворе, г/дм³

Mg	Al	Ca	Sc	Ti	Fe	Y	La	Ce	Nd	Sm	Pb
0,20	3,6	1,6	0,003	0,59	2,5	0,012	0,012	0,017	0,007	0,001	0,014

При использовании 0,1 М растворов HNO_3 и HCl повышение температуры приводит к существенному уменьшению величин коэффициентов распределения элементов и, соответственно, к увеличению степени извлечения элементов в реэкстракт, однако практически полная реэкстракция скандия наблюдается только при использовании соляной кислоты в интервале температур 40–50 °С для экстракционной системы 0,1 М ТОДГА в декане и 50–60 °С для экстракционной системы 0,1 М ТОДГА в смеси 90% декана и 10% деканола.

Таблица 2

Величины коэффициентов распределения (D) элементов в зависимости от температуры при экстракции из 0,1 М HNO_3 для различных экстракционных систем

$T, ^\circ\text{C}$	21	30	41	51	59	70	79	20	30	40	50	60	70	80
	D (0,1 М ТОДГА в декане)							D (0,1 М ТОДГА в смеси 90% декан + 10% деканол)						
Sc	> 500	260	46	11	3,6	1,3	0,43	> 500	> 200	67	24	8,1	2,9	1,7
Y	152	115	46	16	5,7	2,3	0,99	232	152	90	34	11	3,9	2,3
La	0,57	0,38	0,21	0,09	0,01	<0,01	<0,01	1,1	0,65	0,39	0,21	0,10	0,01	<0,01
Ce	1,1	0,71	0,39	0,16	<0,01	<0,01	0,01	2,1	1,2	0,71	0,37	0,18	0,047	0,009
Nd	4,1	2,6	1,3	0,56	0,12	0,024	0,01	8,8	4,6	2,5	1,1	0,49	0,16	0,084
Sm	31	17	7,0	2,6	0,88	0,34	0,11	53	26	13	5,1	1,9	0,70	0,40
Pb	0,12	0,065	0,056	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,17	0,092	0,062	0,039	0,016	0,01	<0,01
Th	>100	>100	>100	>100	21	5,8	2,8	30	19	15	9,7	5,7	3,5	2,5

Таблица 3

Величины коэффициентов распределения (D) элементов в зависимости от температуры при экстракции из 0,1 М HCl для различных экстракционных систем

$T, ^\circ\text{C}$	19	30	40	50	19	31	41	51	60
	D (0,1 М ТОДГА в декане)				D (0,1 М ТОДГА в смеси 90% декан + 10% деканол)				
Sc	3,2	0,77	0,12	<0,01	14	2,6	0,79	0,21	0,057
Y	3,7	0,88	0,22	0,02	12	2,3	0,66	0,21	0,045
La	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,008	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Ce	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,063	0,012	<0,01	<0,01	<0,01
Nd	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	0,37	0,076	<0,01	<0,01	<0,01
Sm	0,88	0,19	0,03	<0,01	2,7	0,57	0,15	0,048	0,009
Pb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Th	0,51	0,22	0,06	0,01	5,2	2,2	1,2	0,74	0,52

Однако использование даже разбавленных солянокислых растворов при повышенных температурах является малотехнологичным и исключает применение аппаратуры из нержавеющей стали, в связи с чем далее были исследованы различные варианты реэкстракции скандия растворами азотной кислоты. Экстракционное поведение малых количеств скандия моделировали с использованием ^{177}Lu , так как ранее было показано, что при экстракции ТОДГА поведение скандия аналогично поведению тяжелых РЗЭ [1].

Исследование зависимости D ^{177}Lu от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе показало, что в интервале концентраций кислоты 0,0001–0,02 М величины D несущественно возрастают от 0,8 до 1,5, что свидетельствует о невозможности проведения полной реэкстракции тяжелых РЗЭ и скандия разбавленными растворами азотной кислоты при комнатной температуре.

Далее была исследована температурная зависимость D ^{177}Lu для экстракционной системы 0,1 М ТОДГА в смеси 90% декана и 10% деканола – 0,026 М HNO_3 (табл. 4).

Таблица 4

Величины коэффициентов распределения (D) и степень извлечения ^{177}Lu в водную фазу (R , %) в зависимости от температуры при экстракции 0,1 М ТОДГА в смеси 90% декана и 10% деканола из 0,026 М HNO_3

$T, ^\circ\text{C}$	27	35	40	50	60	74
D	1,61	0,91	0,61	0,25	0,12	0,05
R , %	38,3	52,4	62,0	80,1	89,6	95,4

Повышение температуры приводит к существенному падению величин коэффициентов распределения, что свидетельствует о возможности проведения процесса реэкстракции в интервале температур 50–70 °С разбавленными растворами HNO_3 (0,02–0,03 М).

Таким образом, процесс селективного экстракционного извлечения скандия из КШ должен включать в себя следующие стадии:

- азотнокислородное выщелачивание КШ (оптимальные условия: $T = 40 \pm 5$ °С в течение 10–15 минут при соотношении Т:Ж = 1:20 и использовании в качестве выщелачивающего агента 3 М HNO_3);
- фильтрация;
- экстракционное извлечение ценных компонентов из полученного раствора (экстрагент – 0,1 М ТОДГА в смеси 90% декан + 10% деканол; О:В = 1:10);
- однократная промывка полученного экстракта 0,2 М HNO_3 (О:В = 1:1; что позволит снизить содержание в экстракте азотной кислоты и кальция);
- реэкстракция ценных компонентов;
- оксалатное осаждение, фильтрация и прокаливание с получением скандиевого концентрата.

Процесс реэкстракции может быть проведен двумя способами:

1. Реэкстракция 0,02–0,03 М HNO_3 на нескольких противоточных ступенях при $T = 50\text{--}70$ °С и соотношении О:В = 1:1.
2. Однократная реэкстракция разбавленным (0,025 М) раствором ЭДТА (О:В = 1:1) при комнатной температуре.

Оптимальный вариант процесса реэкстракции может быть выбран на основании проведения экономического расчета затрат при его проведении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24134 мк.

Список литературы

1. Костикова Г. В., Мальцева И. Е., Жилов В. И. Экстракционное извлечение скандия тетраоктилдигликольамидом (ТОДГА) // Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований»: «ТЕХНОГЕН-2019». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 297–298.
2. Костикова Г. В., Сальникова Е. В., Жилов В. И. Использование тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) при селективном экстракционном выделении скандия // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург: УрО РАН, 2020. С. 347–349.
3. Костикова Г. В., Мальцева И. Е., Краснова О. Г., Сальникова Е. В., Жилов В. И. Использование тетраоктилдигликольамида для экстракционного концентрирования Sc из растворов кислотного выщелачивания красных шламов // Химическая технология. 2021. Т. 22, № 7. С. 299–306. DOI: 10.31044/1684-5811-2021-22-7-299-306.

УДК 546.01. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.33.40.147

СОВМЕСТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗАМАСЛЕННОЙ ПРОКАТНОЙ ОКАЛИНЫ И КРАСНОГО ШЛАМА

*И. Н. Танутров, М. Н. Свиридова, Ю. А. Чесноков, Л. А. Маршук
(Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН),
г. Екатеринбург, Россия, itanutrov@bk.ru)*

Красные шламы (КШ) – отход переработки бокситов на глинозем и замасленная прокатная окалина (ЗПО) – отход прокатного производства являются одними из наиболее массовых техногенных материалов уральских заводов [1]. В полном объеме эти отходы не утилизируются, а накапливаются в шламовых хранилищах, что создает большую экологическую опасность и экономические проблемы.

В частности, масса складирования КШ Богословского и Уральского алюминиевых заводов по разным данным составляет от 100 до 300 млн т. Одна из наиболее сложных задач в утилизации КШ из шламовых хранилищ заключается в высокой (не менее 50%) влажности шлама. Многочисленными исследованиями установлено, что КШ может рассматриваться как комплексное сырье для извлечения железа. В монографии [2] наиболее перспективной указана блочная технология, в том числе с магнитной сепарацией. В других работах, например [3–6], пирометаллургические методы с получением чугуна (ферросилиция) и глиноземистых шлаков отмечаются как наиболее эффективные. Отличительной чертой пирометаллургических способов является их многостадийность. Кроме того, низкое содержание железа в шламе недостаточно для эффективного его прямого извлечения. При гидрометаллургии железо или не выделяется совсем, или переводится в продукт недостаточно высокого качества.

Что касается ЗПО, то этот отход – один из наиболее сложных для утилизации [7–8]. Трудность ее переработки заключается в присутствии остатков прокатной смазки. Часть масла находится в свободном состоянии и может быть удалена известными способами [7–8]. Другая часть (3–5%) химически связана с поверхностью материала и может быть удалена лишь термической обработкой. При этом органическая составляющая выжигается с образованием газов и сажистого углерода или переводится в конденсат, состоящий из широкого спектра органических соединений [9].

Авторами разработан новый подход к утилизации упомянутых выше отходов. Известно [10], что окисленные органические соединения (например, жирные кислоты и их соли) переходят в водорастворимые соединения в присутствии щелочей. Поскольку в состав шламов входит оксид натрия в виде соды и гидроксида, целесообразно использовать его для удаления остатков масла из окалины. Для оценки совместной переработки КШ и ЗПО экспериментально изучены физико-химические свойства техногенных отходов [9]. Использовали дисперсную фракцию окалины ОАО «Синарский трубный завод», полученную промывкой на центрифуге. Красный шлам ОАО «Уральский алюминиевый завод» отбирали с боковых откосов хранилища. Получены сведения об элементном, фазовом и гранулометрическом составе обоих видов отходов, а также их удельной поверхности. Подтверждено, что основными компонентами КШ являются сложные гидроалюмосиликаты, кальцит и гематит, ЗПО – магнетит. Особенностью красного шлама является избыточная щелочность, а у замасленной окалины – присутствие нерастворимой органики. Оба вида отходов отличаются высокой дисперсностью.

Как показано в [10–11], массовое соотношение окалины и шлама в смеси должно быть таким, чтобы содержание железа в конечном продукте находилось в пределах 50–55%, т.е. соответствовало требованиям к сырью доменной плавки. При этом наиболее эффективно проводить смешение компонентов в водной среде при повышенной температуре. Такая обработка позволяет ускорить взаимодействие, сокращает продолжительность фильтрации и обеспечивает эффективность распределения компонентов в твердом остатке.

Целью исследования являлось моделирование совместной переработки КШ и ЗПО в технологической цепочке, включающей выдержку водной пульпы смеси при нагревании и перемешивании, фильтрацию и промывку осадка. В задачи входило определение выходов и составов продуктов, контроль параметров (температуры, продолжительности, отношения твердого к жидкому), а также получение партии промытого осадка с целью исследований железосодержащего сырья для последующей пирометаллургической переработки.

Аппаратурная схема включала: эмалированный реактор объемом 4 дм³ с верхней мешалкой, установленный на спиральный электронагреватель; тиристорный блок электропитания нагревателя с блоком программирования электрического и температурного режимов; датчик температуры пульпы в реакторе (термопара хромель-алюмель), включенный в схему программатора; установку фильтрации пульпы под вакуумом, включающую колбу Бунзена, фарфоровую воронку, ресивер, вакуумный насос и вакуумметр; прибор для периодического измерения рН и температуры; посуду и приборы для контроля массы и объема исходных реагентов и продуктов.

Использовали образцы отходов (табл.), изученных ранее [11]. Влажность КШ составила 11,9%, ЗПО – 16,3%. В ЗПО содержание органики составляло 4,0%. Воду для приготовления пульпы и промывки осадка на фильтре отбирали из сетевого водопровода. Для фильтрации использовали стандартные бумажные фильтры марки «белая лента».

Химический состав исследованных материалов, %

Материал	Fe _{общ}	Fe _{мет}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S
ЗПО	71,3	1,0	1,51	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	0,25
КШ	30,0	0,0	8,60	13,9	10,3	1,01	4,27	3,82	0,27	0,87	1,04

Режим выщелачивания включал: температуру 95 ± 2 °С, отношение жидкого к твердому, равное 4, продолжительность 2 ч. Фильтрацию проводили при разряжении 80 кПа, промывку осадка – на фильтре объемом воды 80% от исходного.

Порядок работы был следующим. Из КШ и ЗПО готовили навески массой по 350 г (по сухому). В реакторе до необходимой температуры 95 °С подогревали воду, затем в реактор вводили последовательно навески КШ и ЗПО. В ходе обработки регулятор автоматически поддерживал заданную температуру, а объем жидкости в реакторе (2,8 дм³) периодически пополняли подогретой водой (всего 2,0 дм³ за цикл) с целью поддержания заданного отношения твердого к жидкому. По окончании обработки пульпу направляли непосредственно на фильтрацию или на сгущение в течение суток с последующей раздельной фильтрацией осветленной и сгущенной части. Осадок на фильтре промывали горячей водой объемом 2,0–2,2 дм³, промывку с добавлением порции свежей воды использовали для выщелачивания в следующем цикле.

Всего было проведено 9 последовательных циклов обработки. Переработано 6,3 кг смеси (на сухую массу) и получено 6,58 кг осадка со средней влажностью 21,3%, 12,6 дм³ раствора и 2,0 дм³ промывной воды конечной стадии. Средние содержания компонентов в осадке (на сухую массу) составляли, %: 54,4 Fe_{общ}; 4,76 SiO₂; 7,44 Al₂O₃; 0,43 P; 0,37 S; 1,38 Na₂O. Раствор после фильтрации содержал 1,0–1,3 мг/дм³ железа, 21–34 мг/дм³ оксида алюминия, 3,9–8,4 мг/дм³ оксида кремния, 0,9–1,2 мг/дм³ фосфат-иона, 2,7–3,6 г/дм³ сульфат-иона, 2,5–3,3 г/дм³ иона натрия, органических ионов – 0,2–0,3 г/дм³. Водородный показатель раствора (рН) равен 8–9. Удельный объем воды, испаренной за цикл «нагревание – термообработка», составил 31,3 дм³/ч на м² поверхности пульпы в реакторе.

Результаты технологического моделирования позволяют предложить технологическую (рис. 1) и аппаратную (рис. 2) схемы совместного выщелачивания КШ и ЗПО. Отличительной особенностью технологической схемы является замкнутый цикл по воде с компенсацией потерь влаги с осадком и отработанным фильтратом. Таким образом повышается эффективность использования растворителя.

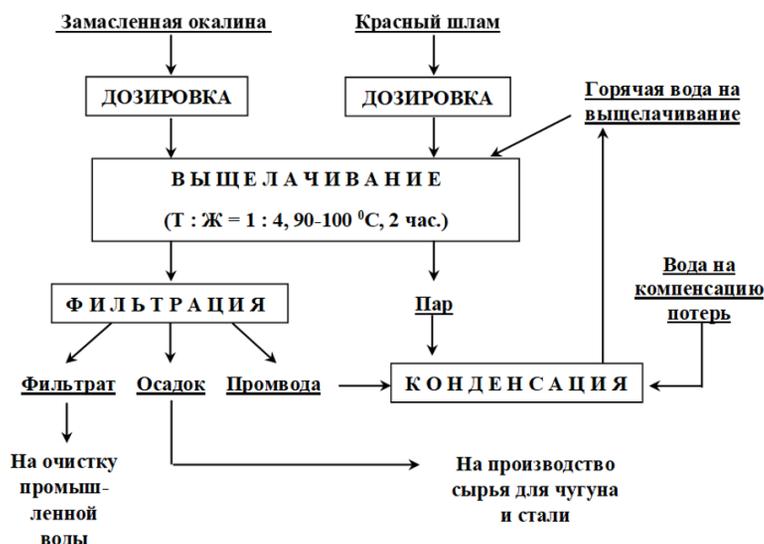


Рис. 1. Технологическая схема переработки красного шлама и прокатной окалины

Первичную обработку окалины предлагается проводить на месте ее получения, а вторичную (совместно с красным шламом) – на предприятии, перерабатывающем боксит. Технологическая схема включает операции: обработку замасленной окалины промышленной водой при отношении твердого к жидкому 1:(4÷5) и температуре 90–100 °С; отстаивание пульпы со сливом верхнего слоя масла и последующей активацией пульпы; утилизацию масла путем обезвоживания и фильтрации; обработку пульпы с выделением в центрифуге отмытой обезвоженной окалины; транспортировку окалины для со-

вместной переработки с красным шламом; введение отмытой окалины в реактор с перемешиванием с красным шламом в отношении (по твердому) отмытая окалина/красный шлам, равном $1:(0,75 \div 1)$, из расчета получения в смеси содержания общего железа не менее 50%; водное выщелачивание пульпы при отношении твердого к жидкому $1:(4 \div 5)$ и температуре $90-100$ °С; фильтрацию пульпы с выделением осадка (кека) и промывкой кека промышленной водой на фильтре; сушку кека (резервный вариант) с реализацией его в виде железорудного сырья (ЖРС): концентрата или кека (основной вариант) для окомкования, брикетирования или агломерации.

Что касается аппаратурной схемы, то известны примеры утилизации ЗПО [12]. Целесообразно оценить предлагаемую технологию на примере Каменск-Уральского промышленного узла. Для ее реализации необходимо привлечь отходы текущей замасленной окалины Синарского трубного завода (~10000 т/год) и Северского трубного (~7500 т/год), а также красный шлам Уральского алюминиевого завода (13100–17500 т/год). Общий объем перерабатываемого сырья составит 30600–35000 т/год.

При годовом фонде работы 7200 часов (300 суток) суточный выход влажного кека составит от конечного продукта 120–140 т, часовой 5–6 т.

Для осуществления данного технологического процесса необходимы:

- **на трубном заводе:** приемные бункеры под окалину (2 шт.), $V = 30$ м³ каждый; отстойник, $V = 100$ м³; сушилка масла; сборник отмытого масла, $V = 30$ м³; грохот для разделения отмытой окалины на сите с ячейками 5 мм; горизонтальная центрифуга; бункеры под обезвоженную окалину (2 шт.), $V = 30$ м³ каждый; транспортировка;

- **на глиноземном производстве:** приемные бункеры под обезвоженную окалину (2 шт.), $V = 30$ м³ каждый; приемные бункеры под красный шлам (3 шт.), $V = 30$ м³ каждый; реакторы выщелачивания 6–7 шт., $V = 1,4$ м³ каждый; вакуум-фильтр с производительностью по кеку ~6–8 т/ч; барабанная сушилка с производительностью по кеку ~6–8 т/ч; окомкователь или брикетный пресс производительностью до 6 т/ч; обжигочная машина площадью обжига 18–25 м².

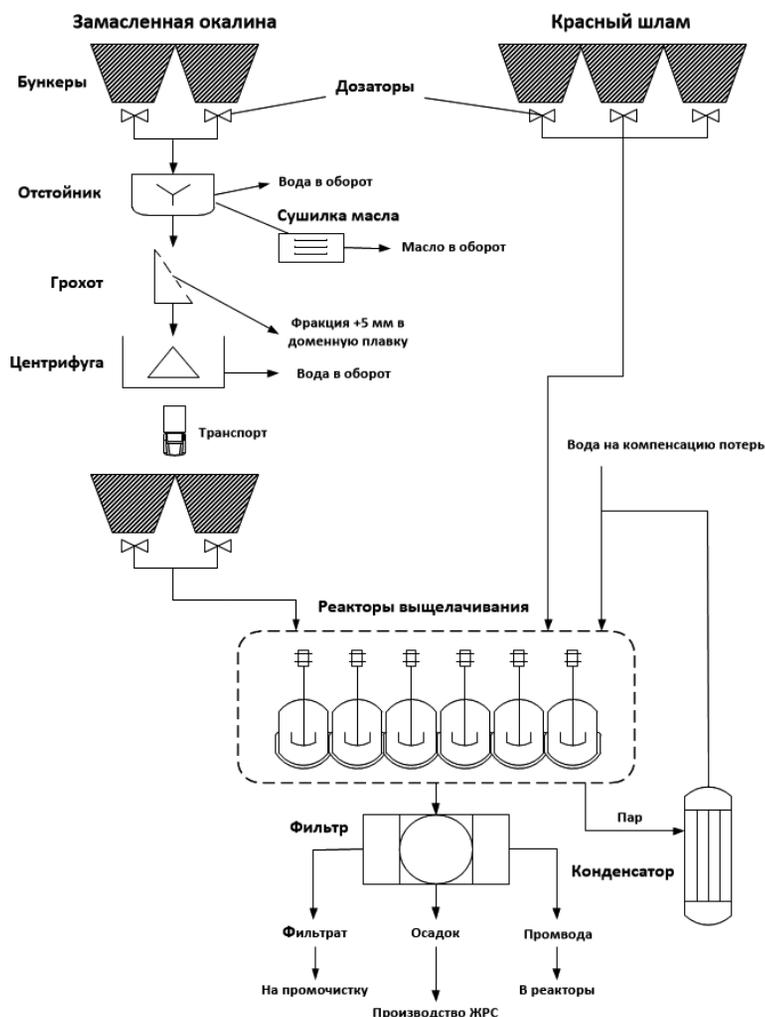


Рис. 2. Аппаратурная схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины

На укрупненной лабораторной установке выполнено технологическое моделирование стадии совместной водной обработки смеси красного шлама и замасленной прокатной окалины с задачами определения выходов и составов продуктов, формирования партии промытого осадка для исследований по получению окискованного железосодержащего сырья.

При соотношении компонентов, равном 1:1, отношении твердого к жидкому, равном 4, температуре 95 ± 2 °С и продолжительности 2 ч переработано 6,3 кг смеси (по сухому), получено 6,58 кг промытого осадка с влажностью 21,3% и 12,6 дм³ конечного раствора. Определен удельный объем испарения воды, равный 31,3 дм³/ч на м² поверхности пульпы в реакторе.

Установлены содержания железа в осадке (54,4%) и в конечном растворе (1,1–1,3 мг/дм³), что указывает на практически полное аккумулялирование железа в осадке. В продуктах обработки определены также концентрации примесей: кремния, алюминия, фосфора, серы, оксида натрия и органики.

По результатам моделирования разработана технологическая схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины в водной пульпе и намечены пути использования продуктов процесса: осадка – на получение железа, фильтрата – на промышленную очистку, испаренной воды и промывочной воды – в оборот на выщелачивание.

На примере кооперации предприятий Каменск-Уральского промышленного узла рассмотрены технологическая и аппаратурная схемы процесса.

Работа выполнена при поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-24143/19.

Список литературы

1. Корнеев В. И., Сусс А. Г., Цеховой А. И. Красные шламы, свойства, складирование, применение. М.: Metallurgia, 1991. 242 с.
2. Сабирзянов Н. А., Яценко С. П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 385 с.
3. Иванов А. И., Кожевников Г. Н., Ситдииков Ф. Г., Иванова Л. П. Комплексная переработка бокситов. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 180 с.
4. Леонтьев Л. И. Комплексная переработка железоглиноземистого сырья // Ресурсы. Технологии. Экономика. 2005. № 7. С. 10–14.
5. Зиновеев Д. В., Грудинский П. И., Дюбанов В. Г., Коваленко Л. В., Леонтьев Л. И. Пирометаллургические способы переработки красных шламов. Часть 1 // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 61, № 11. С. 843–858.
6. Леонтьев Л. И., Шешуков О. Ю., Кожевников Г. Н., Паньков В. А., Чесноков Ю. А., Некрасов И. В. Пирометаллургическая схема комплексной переработки красных шламов с получением сырья для черной металлургии // Черная металлургия. 2013. № 7. С. 71–73.
7. Cartwright D., Clayton G. Recycling oily millscale and dust by injection into the EAF // Steel Times International. 2000. V. 24. № 2. P. 42–43.
8. Киряков С. И., Краснопольский С. Г., Маланичев Ю. А., Брагин В. Б., Марченко Л. Г., Мурзин В. Н., Орлов С. Л. Создание установки утилизации мелкой замасленной окалины и очистки отработанного масла // Тр. Свердл. НИИ хим. машиностр. 1999. № 6. С. 70–76.
9. Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Направления совершенствования способов переработки техногенных отходов Уральского региона // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19, № 8. С. 31–35.
10. Tanutrov I. N., Sviridova M. N., Kashin V. V., Savenya A. N. A New Technology for Coprocessing Man Made Wastes // Metallurgy of Nonferrous Metals. 2013. V. 54. № 2. P. 136–142.
11. Sviridova M. N., Tanutrov I. N., Lyamkin S. A., Chesnokov Yu. A., Ovchinnikova L. A., Marshuk L. A. Study of physico-chemical properties of red mud and oily scale for joint utilization // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 3: Abstracts. Saint Petersburg, 2019. P. 175.
12. Remus M. A., Aguado M., Roudier L. D. S. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production. Luxemburg: Publications office of the European Union, 2013. 627 p.

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ СХЕМА СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ И ПРОКАТНОЙ ОКАЛИНЫ

Ю. А. Чесноков, Л. А. Маришук, И. Н. Танутров, М. Н. Свиридова
(Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН),
г. Екатеринбург, Россия, garlics@list.ru)

Одним из существенных направлений решения вопросов охраны окружающей среды от вредного воздействия промышленных отходов является разработка и внедрение в практику комплексных и безотходных технологических схем. С этой точки зрения, совместное использование отходов алюминиевой промышленности и прокатного производства – красных шламов (КШ) и замасленной прокатной окалины (ЗПО) можно рассматривать как дополнительный источник железорудного сырья в черной металлургии. Настоящая статья является продолжением проведенных ранее исследований [1, 2] и посвящена анализу различных вариантов получения окускованного сырья с заданными по составу характеристиками и оценкой их металлургических свойств применительно к пирометаллургической переработке в области черной металлургии.

В лабораторных условиях из полученного гидрометаллургическим способом концентрата, химический состав которого приведен в таблице 1, были получены окатыши естественной основности и офлюсованные известняком. В качестве связки использовался бентонит (0,7% от общей массы), окислительный обжиг сырых окатышей проводили при температуре 1200 °С. Для обеспечения офлюсования окатышей до степени $\text{CaO/SiO}_2 \approx 2,10$ использовался обычный известняк подготовленной крупности, влажность исходного концентрата составила 9% по массе. Режим окомкования и термообработки (сушка, нагрев, обжиг и охлаждение) исходных проб соответствовал обычным условиям промышленного производства на обжиговых машинах. Химический состав полученных окатышей представлен в таблице 2.

Таблица 1

Исходный химический состав концентрата (КШ+ЗПО), масс. %

Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO
56,74	54,06	24,29	5,74	0,74	3,65	1,47	5,61	0,46
V ₂ O ₅	NiO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CuO	CoO	P ₂ O ₅	SO ₃
0,04	0,12	0,00	1,45	0,09	0,11	0,10	1,46	0,61

Таблица 2

Химический состав неофлюсованных (нф.) и офлюсованных (офл.) окатышей, масс. %

Окатыши	Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO
нф.	55,31	76,24	2,5	5,61	0,75	3,95	1,44	5,61	0,30
офл.	53,85	74,15	2,5	8,09	0,75	3,85	1,40	5,47	0,29
Окатыши	V ₂ O ₅	NiO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CuO	CoO	P ₂ O ₅	SO ₃
нф.	0,04	0,10	0,11	1,46	0,04	0,11	0,10	1,32	0,12
офл.	0,03	0,09	0,10	1,16	0,03	0,08	0,08	1,26	0,11

В результате окислительного обжига в полученном окускованном сырье существенно снижается содержание вредных примесей, в том числе серы (с 0,61 до 0,11–0,12%), при этом содержание пентаоксида фосфора осталось на достаточно высоком уровне – 1,26–1,32%. Также для исследования варианта процесса переработки металлизированного сырья, из исследуемого концентрата были получены рудоугольные окатыши (ОМ) естественной основности. Окомкованные рудоугольные гранулы влажностью 8,5% обжигали в окислительной атмосфере при 1200–1220 °С. В качестве связки использовали бентонит (0,7% по массе). Заданная конечная основность окатышей колебалась в пределах $\text{CaO/SiO}_2 \approx 1,12–1,15$. Исходный и конечный состав полученных окатышей приведен в таблице 3.

Таблица 3

Химический состав исходных и обожженных рудугольных окатышей, масс. %

Окатыши	Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO
исх.	46,45	45,45	18,81	7,95	0,75	7,07	1,71	7,14	0,57
обож.	49,83	32,24	35,04	9,31	0,75	8,12	2,07	8,58	0,68
Окатыши	V ₂ O ₅	NiO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CuO	CoO	P ₂ O ₅	SO ₃
исх.	0,03	0,08	0,12	1,41	0,10	0,11	0,90	1,73	0,56
обож.	0,05	0,00	0,11	1,46	0,06	0,10	0,10	2,06	0,68

Исследование восстановимости железорудного сырья. Результаты определения восстановимости неофлюсованных (ОНФ) и офлюсованных (ОФ) окатышей по ГОСТ 17212-84 приведены в таблицах 4 и 5. На рисунке показаны кинетические кривые восстановления исследуемых окатышей и окатышей Михайловского ГОКа (МГОК), сравнительный анализ которых показывает, что восстановительный процесс офлюсованных окатышей протекает более полно в сравнении с неофлюсованными и практически идентичен промышленным окатышам МГОКа.

Таблица 4

Восстановимость окатышей по ГОСТ 17212-84

Опыт	ОНФ	ОФ
Класс крупности, мм	– 12,5+10	– 12,5+10
Масса перед восстановлением, г	500	500
Масса после восстановления, г	446,5	439,5
Восстановимость	57,46	67,94
Состав газа, %	100	100
CO	35	35
N ₂	65	65
Расход газа, дм ³ /мин.	30	30
Температура нагрева, °С		
первые 40 мин.	600	
последние 175 мин.	1100	

Исследование индекса низкотемпературного разрушения при нагревании (LTD). Сущность методики заключается в восстановлении пробы газообразным восстановителем во вращающемся барабане при заданном температурном режиме и последующем рассеивании испытуемого материала на классы крупности, характеризующие его прочностные свойства. Исследование прочности при низкотемпературном восстановлении проводили на установке в соответствии с требованиями ISO 13930-1998. Результаты исследований прочности исследуемых материалов приведены в таблице 6. Анализ полученных результатов показывает, что «горячая» прочность у окатышей ОНФ, ОФ находится на уровне 81–97%, что обеспечивает высокую газопроницаемость слоя при использовании в агрегатах шахтного типа (доменная печь, вагранка, Мидрекс). Металлизированные рудугольные окатыши (ОМ) с индексом +6,3 мм LTD = 66% достаточно прочные для использования в электропечах (ДСП, руднотермическая печь).

Таблица 5

Химический состав исходных и восстановленных образцов и расчетные данные для определения восстановимости

	Химический состав						Восстановимость			
	Исходная проба			Восстановленная проба			абс-1	абс-2	факт	абс'
	Fe _{общ}	Fe _{мет}	FeO	Fe _{общ}	Fe _{мет}	FeO				
ОНФ	55,31	0,00	2,50	58,73	25,26	34,00	57,95	45,88	57,46	1,16
ОФ	53,85	0,00	2,50	63,63	37,57	22,88	68,33	53,45	67,94	1,20

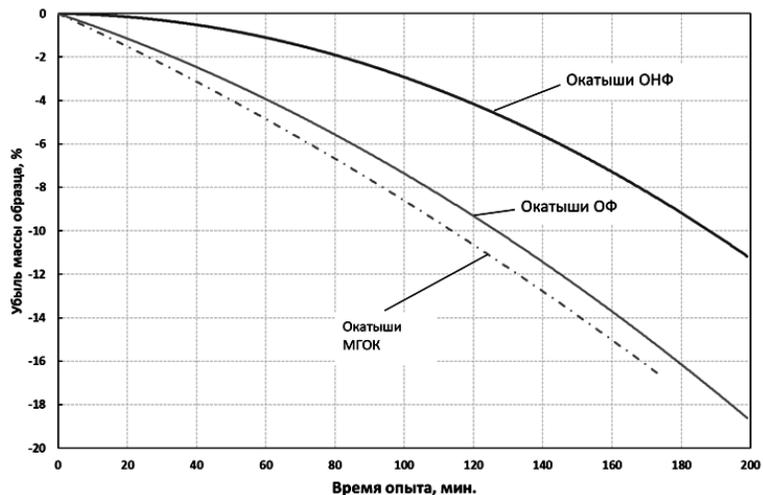


Рис. Кинетические кривые восстановления опытных окатышей и промышленных окатышей МихГОКа (штрихпунктирная линия)

Таблица 6

Прочность материалов LTD (+6,3 мм) по ISO 13930

Опыт	ОНФ	ОФ	ОМ
Проба	Окатыши неофл.	Окатыши офл.	Окатыши рудоугольн.
Класс крупности, мм	-12,5+10	-12,5+10	-12,5+10
Масса перед восстановлением, г	500,00	500,00	500,00
Масса после восстановления, г	494,20	496,60	311,80
Класс крупности после опыта, мм			
6,3	400,00	482,20	203,50
3,15	8,20	4,10	17,00
0,5	10,10	2,30	1,00
-0,5	75,90	8,00	90,30
LTD +6,3	80,94	97,10	65,27
LTD -3,15	17,40	2,07	29,28
LTD -0,5	15,36	1,61	28,96
Состав газа, %		100	
CO		20	
CO ₂		20	
H ₂		2	
N ₂		58	
Расход газа, дм ³ /мин			
CO		4	
CO ₂		4	
H ₂		0,4	
N ₂		11,6	

Исследование температур начала размягчения и температурного интервала размягчения (ТиРП). Опыты по определению температурного интервала размягчения материалов проводили в соответствии с ГОСТ 26517-85. Результаты исследований температурного интервала исследуемых проб материалов приведены в таблице 7.

Таблица 7

Температурные интервалы размягчения и плавления материалов по ГОСТ 26517-85

Проба	ОНФ	ОФ	ОМ
Класс крупности, мм	-12+10	-12+10	-12+10
Температура начала размягчения, °С	1220,00	950,00	1020,00
Температура конца размягчения, °С	1430,00	1150,00	1160,00
Интервал размягчения, °С	210	200	140

По результатам проведенных опытов офлюсованные и металлизированные окатыши наиболее полно отвечают требованиям к интервалу размягчения-плавления для условий доменной плавки, а именно: чем меньше ТИРП, тем уже зона когезии и лучше газо- и гидродинамика в печах шахтного типа.

На следующем этапе исследований были изучены возможности практического использования полученных окускованных железорудных материалов. Вопрос применимости офлюсованных и неофлюсованных окатышей в аглодоменном производстве был подробно рассмотрен нами ранее в [3], поэтому для оценки возможного использования опытных рудоугольных окатышей последние были проплавлены в лабораторной печи с получением металла и шлака, химический состав которых приведен в таблицах 8 и 9. Плавка проводилась в обычных условиях, характерных для электропечи, без добавок, с выдержкой по времени 30 минут для лучшего разделения металла и шлака.

Таблица 8

Химический состав металла, масс. %

[C]	[Si]	[Ti]	[P]	[S]	[Mn]
4,85	2,40	0,25	1,18	0,057	0,69

Таблица 9

Химический состав шлаковой части, масс. %

CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	(K ₂ O+Na ₂ O)	SO ₃
44,40	4,16	17,20	1,76	25,14	0,18	1,85	5,20

Выход металла составил около 62% от исходной массы загруженных окатышей. Состав полученного металла соответствует высокопрочному аустенитно-бейнитного класса литейному чугуно марки ПЛ-4. Полученный шлак содержит компоненты CaO и Al₂O₃ в количестве, которое позволяет рассматривать его как ценную добавку для получения либо глиноземсодержащих цементов, либо, после предварительных подготовительных операций, последующий возврат в схему переработки бокситового сырья.

Заключение. В результате проведенных исследований предложены технические решения, позволяющие комплексно утилизировать отходы, образующиеся при производстве алюминия (красные шламы) и прокатной окалины:

- разработаны оптимальные технологические режимы для получения гидрометаллургическим способом коллективного железорудного концентрата, соответствующего основным требованиям по химическому и гранулометрическому составу компонентов в области черной металлургии;
- получены в лабораторных условиях окускованный материал (окатыши) различной основности и степени металлизации, определены основные технологические параметры окускования и термообработки для получения заданных характеристик окатышей;
- проведены исследования по определению основных металлургических свойств (восстановимость, горячая прочность, интервалы размягчения и плавления) окатышей различного типа;
- с помощью методов математического моделирования определены технико-экономические показатели вариантов пирометаллургической схемы переработки исследуемых материалов с получением товарных продуктов различного назначения.

На основании проведенных исследований рекомендовано использование изготовленных из изучаемого концентрата офлюсованных окатышей для аглококсодомного производства в качестве железорудной добавки, а металлизированных окатышей – для руднотермической плавки с получением товарного металла и глиноземсодержащего шлака, пригодного для последующего использования в качестве добавки к бокситовому сырью (процесс Байера) либо для получения цемента в строительной индустрии.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-24143 мк.

Список литературы

1. Танутров И. Н., Свиридова М. Н., Чесноков Ю. А., Маршук Л. А. Технологическое моделирование совместного выщелачивания замасленной прокатной окалины и красного шлама // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63, № 11–12. С. 891–898. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-11-12-891-898>.

2. Танутров И. Н., Свиридова М. Н., Лямкин С. А., Чесноков Ю. А., Овчинникова Л. А., Маршук Л. А. Свойства материалов для перспективной технологии совместной утилизации техногенных отходов // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 58, №6. С. 97–103. <https://butlerov.com/stat/reports/details.asp?lang=ru&id=32432>.
3. Чесноков Ю. А., Маршук Л. А., Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Анализ технико-экономических показателей пирометаллургической схемы совместной переработки красных шламов и окалины // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2020. № 76 (1). С. 68–73. <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2020-1-68-73>.
4. Корнеев В. И., Сусс А. Г., Цеховой А. И. Красные шламы: свойства, складирование, применение. М.: Металлургия, 1991. 143 с.
5. Деревянкин В. А., Кузнецов С. И., Чупраков В. Я., Леонтьев Л. И. Комплексное использование низкокачественных бокситов. М.: Металлургия, 1972. 239 с.
6. Леонтьев Л. И., Дюбанов В. Г., Зиновьев Д. В., Грудинский Д. И. Обзор мировой практики переработки красных шламов. Ч. 1. Пирометаллургические способы // Известия вузов. Черная металлургия. 2018. № 11 (61). С. 843–858.
7. Чесноков Ю. А., Леонтьев Л. И., Дмитриев А. Н. Пирометаллургическая переработка отходов алюминиевого производства // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. 2013. №3 (43). С. 19–22.
8. Чесноков Ю. А. Информационная система «Интерактивные расчеты в черной металлургии» // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2015. № 12 (1392). С. 63–67.

Научное издание

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И ПРИКЛАДНЫЕ РАЗРАБОТКИ
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ
ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ**

Труды V Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых

Екатеринбург, 23-26 ноября 2021 г.

Рекомендовано к изданию Ученым советом Института металлургии УрО РАН
(Протокол № 13 от 15 октября 2021 г.)



Ответственный за выпуск: науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН *Л. А. Маршук*
Редакционная подготовка: ведущий инженер по научно-технической информации *А. А. Ежова*
Корректор *Е. В. Чагина*
Оригинал-макет *А. Ю. Тюменцева*

Подписано в печать __.11.2021. Формат 60×84/8. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 48,82. Уч-изд. л. 38,41. Тираж 300 экз. Заказ

Институт металлургии УрО РАН
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, тел. +7 (343) 267-91-24
E-mail: imet.uran@gmail.com

ООО Универсальная типография «Альфа Принт»
Тел. +7 (800) 300-16-00
www.alfaprint24.ru