

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО МЕТАЛЛУРГИИ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЮ ОХМН РАН
ПРАВИТЕЛЬСТВО СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ УрО РАН
ТРУБНАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ
УРАЛМЕХАНОБР
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ УГМК

65-летию ИМЕТ УрО РАН посвящается

ТРУДЫ
научно-практической конференции с международным участием
и элементами школы молодых ученых
**«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТАЛЛУРГИИ
И МАШИНОСТРОЕНИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАВЕРШЕННЫХ
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И НИОКР»**



«НИОКР-2020»

Екатеринбург
2020

УДК 669.04:669.15:669.054.8

ББК 34.69

Т78

Т78 **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. – 536 с.

ISBN 978-5-907297-48-7

Труды научно-практической конференции дают представление о сложившемся положении в металлургии и машиностроении; о завершенных фундаментальных, прикладных научных исследованиях институтов РАН, вузов и промышленных предприятий в области металлургии и машиностроения, их соответствия запросам промышленных предприятий.

Представленные сведения представляют интерес для научных сотрудников, студентов вузов, аспирантов, инженеров, технологов, специалистов, занимающихся проблемами ферросплавного производства и смежных отраслей металлургии, добывающих отраслей, машиностроения.

УДК 669.04:669.15:669.054.8

ББК 34.69

Доклады сборника печатаются в соответствии с авторскими оригиналами.

Редакционная коллегия: академик, доктор технических наук Л. И. Леонтьев,
доктор технических наук Е. Н. Селиванов,
кандидат технических наук Ю. А. Чесноков

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

Мероприятие проводится при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-20028

ISBN 978-5-907297-48-7

© ИМЕТ УрО РАН, 2020

© Авторы, 2020

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ «НИОКР-2020»



Российская академия наук
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



Уралмеханобр



Технический университет УГМК

ЛОКАЦИЯ



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

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ



Л. И. Леонтьев

Председатель Научного совета по металлургии и металлургии ОХМН РАН, академик



С. В. Пересторонин

Министр промышленности и науки Свердловской области



И. Ю. Пышминцев

Генеральный директор ОАО «РосНИТИ»

ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

Селиванов Е. Н.	Руководитель отдела, ИМЕТ УрО РАН, зам. председателя организационного комитета
Бамбуров В. Г.	Гл. научн. сотр., ИХТТ УрО РАН, чл.-корр. РАН
Булатов К. В.	Генеральный директор ОАО «Уралмеханобр»
Быховский Л. З.	Зав. отделом, ВИМС
Газалева Г. И.	Зав. отделом, ОАО «Уралмеханобр»
Дмитриев А. Н.	Гл. научн. сотр., ИМЕТ УрО РАН
Жучков В. И.	Гл. научн. сотр., ИМЕТ УрО РАН
Загайнов С. А.	Профессор, УрФУ
Заякин О. В.	Зам. директора по научной работе ИМЕТ УрО РАН
Корнилков С. В.	Гл. научн. сотр., ИГД УрО РАН
Костина М. В.	Ученый секретарь Научного совета по металлургии и металлургии ОХМН РАН
Лапин В. А.	Директор НЧОУ ВО «Технический университет УГМК»
Михайлов Г. Г.	Зав. кафедрой, ЮУрГУ (НИУ)
Нохрина О. И.	Профессор, СибГИУ
Павлов А. В.	Профессор, НИТУ «МИСиС»
Рошин В. А.	Профессор, ЮУрГУ (НИУ)
Чесноков Ю. А.	Зав. лабораторией, ИМЕТ УрО РАН
Шешуков О. Ю.	Директор Института новых материалов и технологий УрФУ

ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

Смирнов Л. А.	Гл. науч. сотр., ИМЕТ УрО РАН, зам. председателя программного комитета, академик
Бигеев В. А.	Директор ИММиМ МГТУ
Вайсберг Л. А.	Председатель Совета директоров НПК «Механобр-техника», академик
Григорович К. В.	Зам. председателя Научного совета по металлургии и металловедению ОХМН РАН, академик
Денисов С. В.	Гл. специалист, ПАО «ММК»
Дуб А. В.	Зав. кафедрой, НИТУ «МИСиС»
Зайков Ю. П.	Научный руководитель ИВТЭ УрО РАН
Захаров В. Н.	Директор ИПКОН РАН, чл.-корр. РАН
Каблов Е. Н.	Генеральный директор ВИАМ, академик
Катунин В. В.	Председатель Совета директоров ОАО «Черметинформация»
Кокшаров В. А.	Ректор УрФУ
Комлев В. С.	Директор ИМЕТ РАН, чл.-корр. РАН
Кушнарев А. В.	Управляющий директор АО «ЕВРАЗ НТМК»
Малышев Ю. Н.	Президент ГГМ, академик
Машковцев Г. А.	Генеральный директор ВИМС
Мешалкин В. П.	Директор НОЦ «МИ-ЛРТИ», 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
Протопопов Е. В.	Ректор СибГИУ
Ширяев А. Г.	Вице-президент ОАО «Трубная металлургическая компания»
Ракитин Д. И.	Главный технолог АО «ЧЭМК»
Ремпель А. А.	Директор ИМЕТ УрО РАН, академик
Семенов В. В.	Генеральный директор ЦНИИчермет
Чантурия В. А.	Научный руководитель отдела, ИПКОН РАН, академик
Чарушин В. Н.	Председатель Уральского отделения РАН, директор ИОС УрО РАН, академик
Шатохин И. М.	Генеральный директор ООО «НТПФ «Эталон»
Шестаков А. Л.	Ректор ЮУрГУ
Щетинин А. П.	Управляющий директор ПАО «Челябинский металлургический комбинат»

ИНОСТРАННЫЕ ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

Акбердин А. А.	Зав. лабораторией ХМИ им. Ж. Абишева, Казахстан
Байсанов С. О.	Директор ХМИ им. Ж. Абишева, Казахстан
Дови Винченцо	Профессор университета Генуи, Италия
Зиниград М. И.	Ректор Ариэльского университета, Израиль
Кожаметов С. М.	Президент ЕНТЦ «Металлы и материалы», академик, Казахстан
Линн Хорст А.	Президент Linn High Therm GmbH, Германия
Онурал Юсел	Зав. кафедрой Стамбульского технического университета, Турция
Рашев Цоло	Академия наук, Вице-президент ООО «Исибичи», Болгария
Церители Н. И.	Декан ХТиМ факультета Грузинского технического университета, Грузия
Чэнь Кай	Shandong Iron & Steel Group Co. Ltd., Китай
Лю Чжичжун	Начальник отдела международного сотрудничества Академии наук провинции Хэйлуцзян, Китай

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

1. *Леонтьев Л. И., Селиванов Е. Н., Тюшняков С. Н.* Состояние цветной металлургии Российской Федерации на современном этапе (*Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, rctlab@mail.ru*) 16
2. *Смирнов Л. А.^{1,2}, Кушнарев А. В.³, Добужская А. Б.¹, Киричков А. А.³, Белокурова Е. В.³* Стали транспортного назначения, микролегированные ванадием и азотом (*1 – АО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия, met@uim-stavan.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; 3 – АО «ЕВРАЗ НТМК», г. Нижний Тагил, Россия, Elena.Belokurova@evraz.com*) 28
3. *Мелентьев Г. Б.* Ресурсно-технологические проблемы воссоздания и развития российских производств литья и особо ценных рассеянных редких металлов: состояние и приоритеты реализации (*ОИВТ РАН, г. Москва, Россия, melent_gb@mail.ru*) 36
4. *Жучков В. И.¹, Леонтьев Л. И.², Заякин О. В.¹, Дашевский В. Я.³* Российские ферросплавы: производство, рудная база (*1 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, zferro@mail.ru; 2 – Президиум РАН, г. Москва, leo@presidium.ras.ru; 3 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, vdashev@imet.ac.ru*) 50
5. *Копылов Н. И.* Комплексная переработка упорного золотомышьякового сырья Сибири (*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия, kolyubov@narod.ru*) 53
6. *Архипов Г. И.* О базе черной металлургии в Дальневосточном регионе (*Институт горного дела ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия, arhipov@igd.khv.ru*) 57
7. *Мелентьев Г. Б.¹, Петракова О. В.², Ручьев А. М.³* Приоритеты и перспективы создания попутных производств скандия в регионах европейского севера России (*1 – ОИВТ РАН, г. Москва, melent_gb@mail.ru; 2 – ООО «ИТЦ РУСАЛ», г. Санкт-Петербург, olga.petrakova@rusal.com; 3 – ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, richuyov@karelia.ru*) 60
8. *Лехов О. С.¹, Михалев А. В.², Шевелев М. М.², Билалов Д. Х.¹* Исследование напряжений и выбор материала бойков установки непрерывного литья и деформации при получении стальных листов (*1 – Российский государственный профессионально-педагогический университет, г. Екатеринбург, Россия, txlehov38@yandex.ru; 2 – ОАО «Уральский трубный завод», г. Первоуральск, Свердловская обл., Россия*) 68
9. *Зиновеев Д. В.¹, Пасечник Л. А.², Федотов М. А.¹, Дюбанов В. Г.¹, Алпатов А. А.¹* Извлечение ценных компонентов из красных шламов с использованием гидрометаллургических методов: краткий обзор (*1 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, dzinoveev@imet.ac.ru; 2 – ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru*) 72

Раздел I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1. *Володин В. Н.^{1,2}, Тулеушев Ю. Ж.², Жаканбаев Е. А.², Требухов С. А.¹, Ниценко А. В.¹, Бурабаева Н. М.¹* Непосредственный и инициированный синтез интерметаллидов ниобия с кадмием и свинцом осаждением наноразмерных частиц (*1 – Satbayev University, Институт металлургии и обогащения, г. Алматы, Казахстан; 2 – Институт ядерной физики, г. Алматы, Казахстан*) 78
2. *Володин В. Н.^{1,2}* О неправомерности деления растворов-расплавов на регулярные и атермальные (*1 – Satbayev University, Институт металлургии и обогащения, г. Алматы, Казахстан; 2 – Институт ядерной физики, г. Алматы, Казахстан, volodinv_n@mail.ru*) 82
3. *Бахтеева Н. Д.¹, Тодорова Е. В.¹, Канныкин С. В.²* Взаимосвязь структуры и свойств в аморфном сплаве $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ при фотонной обработке (*1 – ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия, otatalia@yandex.ru; 2 – ВГУ, г. Воронеж, Россия, svkannykin@gmail.com*) 86
4. *Салганский Е. А., Зайченко А. Ю., Подлесный Д. Н., Цветков М. В.* Массоперенос и концентрирование стратегически важных металлов методом фильтрационного горения бедных руд и отходов (*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия, sea@icp.ac.ru*) 88
5. *Повар И. Г., Спыну О. О., Пинтилие Б. Ф.* Термодинамический анализ распределения растворимых и нерастворимых частиц меди (I) и меди (II) в системах, содержащих тиосульфат и аммоний (*Институт химии, г. Кишинэу, Республика Молдова, ipovar@yahoo.ca*) 90
6. *Тужилин А. С., Балмаев Б. Г., Ветчинкина Т. Н.* Изучение физико-химических свойств гидроксохлорида алюминия и хлоридных растворов алюминия и железа (*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, dkdm@mail.ru*) 94

7. Тогобицкая Д. Н., Петров А. Ф., Снугура И. Р., Головкин Л. А., Греков С. В. Моделирование физико-химических характеристик комплексных хромсодержащих ферросплавов (Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова НАН Украины, г. Днепр, Украина, iro4ka01091990@gmail.com)	96
8. Шибанова Л. Н. Термодинамическая устойчивость металлов и оксидные пленки в развитии коррозионных явлений в системе Ме-О (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, ShibanovaLn@mail.ru)	100
9. Дрозин А. Д., Куркина Е. Ю. Ликвация фосфора в процессе затвердевания расплава Fe-P. Математическая модель (Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия, drozinad@susu.ru, kurkinaei@susu.ru)	103
10. Шапошник А. В., Москалев П. В., Чегерева К. Л., Сизаск Е. А., Звягин А. А. Определение сероводорода полупроводниковыми сенсорами (ФГБОУ ВО «Воронежский ГАУ», г. Воронеж, Россия, a.v.shaposhnik@gmail.com)	105
11. Дудоров М. В., Дрозин А. Д., Рошин В. Е. Моделирование роста кристаллов в переохлажденном металлическом расплаве эвтектического состава (ЮУрГУ, г. Челябинск, Россия, dudorov_m@mail.ru; drozinad@gmail.com; roshchinve@susu.ru)	108
12. Ильиных Н. И., Романова О. В., Захаров М. Н., Гельчинский Б. Р. Термодинамическое моделирование сплава ВТ22 с различными добавками (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, ninail@bk.ru)	111
13. Давыдов А. Г., Ткачев Н. К. Статистико-термодинамическая модель для расчета линий ликвидус бинарных фторидно-хлоридных смесей щелочных металлов (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, A. Davydov@ihte.uran.ru)	115
14. Танутров И. Н., Лямкин С. А., Свиридова М. Н. Исследование плотности и поверхностного натяжения шлаковых расплавов производства германиевых концентратов (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, intan38@live.ru)	118
15. Вусихис А. С., Ченцов В. П., Леонтьев Л. И., Селиванов Е. Н., Тюшняков С. Н. Влияние серы на межфазное натяжение на границе расплавов Fe-Ni и окисленной никелевой руды (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, vas58@mail.ru)	122
16. Шибанова Л. Н. О взаимосвязи тепловых эффектов и теплоемкостей образования оксидов в системе Ti – O (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, ShibanovaLn@mail.ru)	126
17. Целищев Ю. Г., Нечаев А. И., Воронина Н. С. Влияние жидкости на течение порошкообразного материала (ПФИЦ УрО РАН, г. Пермь, Россия, tselishch@yandex.ru)	129

Раздел 2

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МЕТАЛЛУРГИИ

1. Берсенева И. С. ¹ , Солодухин А. А. ¹ , Брагин В. В. ¹ , Чесноков Ю. А. ² Использование брикетов из железосодержащих отходов в доменной плавке шихты с повышенной долей окатышей (1 – ООО «НПВП ТОРЭКС», г. Екатеринбург, Россия, i.bersenev@torex-nrvp.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, garlics@list.ru)	134
2. Дмитриев А. Н., Золотых М. О., Витькина Г. Ю., Алекторов Р. В. Совершенствование первого передела черной металлургии с использованием цифровых технологий в рамках «Индустрии 4.0» (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, andrey.dmitriev@mail.ru)	137
3. Смоленский В. В., Новоселова А. В., Бове А. Л. Получение металлического церия высокой чистоты электролизом расплава LiCl-KCl-CeCl ₃ (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, valeri.smolenski@mail.ru)	142
4. Бендеров О. В. ¹ , Газизов И. Ш. ¹ , Зеневич С. Г. ¹ , Казаков В. А. ¹ , Мещеринов В. В. ¹ , Спиридонов М. В. ^{1,2} Высококчувствительные методы газового анализа на основе принципов лазерной спектроскопии инфракрасного диапазона (1 – Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Московская обл., Россия; 2 – Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия, maxim.spiridonov@gmail.com)	145
5. Есенгалиев Д. А. ¹ , Исагулов А. З. ¹ , Байсанов С. О. ² , Заякин О. В. ³ , Байсанов А. С. ² Экспериментально-статическое моделирование процесса восстановления и влияния различных факторов на степень извлечения марганца (1 – Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан, kargtu@kstu.kz; 2 – Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан, hmi2009@mail.ru; 3 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, zferro@mail.ru)	150
6. Дудко В. А., Матюхин В. И., Матюхина А. В. Совершенствование массообменных процессов при сушке пористого образца в модулированном потоке газов (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, v.a.dudko@urfu.ru)	153

7. Сивцов А. В. ¹ , Ёлкин К. С. ² , Карлина А. И. ³ Влияние состояния карбидной зоны ванны печей для выплавки кремния и высококремнистых ферросплавов на показатели процесса (1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru ; 2 – Восточно-Сибирский научный центр МАНЭБ, г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru ; 3 – ФГБОУ ВО ИРНИТУ, г. Иркутск, Россия, karlinat@mail.ru)	156
8. Зиатдинов М. Х. Перспективы использования СВС-материалов в металлургии (Томский государственный университет, г. Томск, Россия, ziatdinovm@mail.ru).....	162
9. Морозов А. О. ^{1,2} , Погодин А. М. ^{1,2} , Комолова О. А. ^{1,2} , Бикин К. Б. ³ , Григорович К. В. ^{1,2} , Краснов А. В. ³ Анализ изменения содержания неметаллических включений при производстве стали типа IF (1 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, grigorov@imet.ac.ru ; 2 – НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия, o.a.kotolova@gmail.com ; 3 – ПАО «Северсталь», г. Череповец, Россия)	165
10. Лукин А. С. ^{1,2} , Комолова О. А. ^{1,2} , Григорович К. В. ^{1,2} Анализ технологии производства коррозионностойкой стали марки 08X18H10T (1 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН г. Москва, Россия, o.a.kotolova@gmail.com ; 2 – НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия)	169
11. Погодин А. М. ^{1,2} , Комолова О. А. ^{1,2} , Григорович К. В. ^{1,2} Математическая модель процессов образования и удаления неметаллических включений в стали (1 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, o.a.kotolova@gmail.com ; 2 – НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия, prog11@yandex.ru)	173

Раздел 3

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

1. Гаджиев М. Х., Юсупов Д. И., Тюфтяев А. С., Сон Э. Е. Плазменный подогрев стали в промежуточном ковше УНРС (ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», г. Москва, Россия, yusupovdi@ihed.ras.ru).....	180
2. Гаджиев М. Х., Ильичев М. В., Тюфтяев А. С., Сон Э. Е. Исследование физико-механических свойств высоколегированных сталей при азотировании плазменно-дуговым переплавом (ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», г. Москва, Россия, takhach@mail.ru)	183
3. Каплан М. А., Кирсанкин А. А., Калайда Т. А., Иванников А. Ю., Смирнов М. А., Севостьянов М. А. Морфология сферического порошка коррозионностойкой стали 12X18H10T, полученного методом электродугового распыления металлической проволоки (Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, tkarlan@imet.ac.ru).....	187
4. Ким А. С. ¹ , Акбердин А. А. ¹ , Султангазиев Р. Б. ² Новые флюсы для производства хромитовых окатышей (1 – Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан, boron_213@mail.ru ; 2 – Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан, sulrus83@mail.ru)	188
5. Акбердин А. А. ¹ , Ким А. С. ¹ , Султангазиев Р. Б. ² Химические превращения в системе ВаО – В ₂ О ₃ – С (1 – Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан, boron_213@mail.ru ; 2 – Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан, sulrus83@mail.ru)	192
6. Вязникова Е. А., Дмитриев А. Н., Витькина Г. Ю., Алекторов Р. В., Овчинникова Л. А. Некоторые особенности минералогического состава железорудных агломератов (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, vjaznikova@mail.ru)	195
7. Алекторов Р. В., Дмитриев А. Н., Витькина Г. Ю. Исследование прочности титаномагнетитовых окатышей при низкотемпературном восстановлении (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, prv-imet@mail.ru)	198
8. Гуляков В. С. Влияние гидродинамических факторов на интенсивность струйно-вакуумного рафинирования стали (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, gvs49@mail.ru)	201
9. Жучков В. И., Кель И. Н., Сычев А. В., Петрова С. А. Изучение процесса силико- и алюминотермического восстановления бора из оксидных расплавов (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, dunnington@mail.ru).....	205
10. Сычев А. В., Жучков В. И., Заякин О. В., Овчинникова Л. А. Образование и использование отходов производства марганцевых ферросплавов (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, ntm2000@mail.ru).....	209
11. Салина В. А., Жучков В. И., Заякин О. В., Сычев А. В. Изучение влияния температуры и состава оксидной системы на восстановление хрома методом термодинамического моделирования (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, valentina_salina@mail.ru)	212
12. Журавлев А. А. Влияние различных параметров плавки в ДСП на пенообразование шлака (Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, mzhs@urfu.ru) ...	216

13. Демин Б. Л.¹, Смирнов Л. А.^{1,2}, Ровнушкин В. А.¹, Смирнов А. Л.¹ Исследование физико-механических свойств ванадиевого шлака (1 – Уральский институт металлов, г. Екатеринбург, Россия, b.demin@uim-stavan.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия) 218
14. Шкирмантов А. П. Варианты повышения активного сопротивления ванны ферросплавной электропечи (ИД «Панорама», г. Москва, Россия, aps-panor@yandex.ru) 222
15. Лубяной Д. А.¹, Пудов Е. Ю.¹, Кузин Е. Г.¹, Горбачев В. П.¹, Маркидонов А. В.², Соина-Кутищева Ю. Н.² Результаты и направления фундаментальных исследований по разработке технологий получения термостойких фосфористых чугунов в черной металлургии и машиностроении (1 – Филиал Кузбасского государственного технического университета имени Т. Ф. Горбачева, г. Прокопьевск, Кемеровская обл., Россия, libjanou@yandex.ru; 2 – Новокузнецкий институт (филиал) Кемеровского государственного университета, г. Новокузнецк, Кемеровская обл., Россия, markidonov_artem@mail.ru) 225

Раздел 4

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

1. Нечаев А. В., Иванов М. Г. Влияние ингибиторов ряда триазола на коррозионную стойкость меди (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, a.v.nechaev@urfu.ru) 230
2. Скачков В. М.¹, Пасечник Л. А.¹, Яценко С. П.¹, Бибанаева С. А.¹, Сабирзянов Н. А.¹, Суриков В. Т.¹, Овсянников Б. В.² Комплексное легирование переходными металлами алюминиевых сплавов (1 – ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, skachkov@ihim.uran.ru; 2 – ОАО «КУМЗ», г. Каменск-Уральский, Свердловская обл., Россия, ovsuannikovBV@kumw.ru) 233
3. Бородина Д. Д., Анисонян К. Г., Заблочкая Ю. В., Тужилин А. С., Садыхов Г. Б. Фазовое разложение при солянокислом выщелачивании шламов Пижемского месторождения (Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, kanisonyan@imet.ac.ru) 235
4. Ветчинкина Т. Н., Балмаев Б. Г., Тужилин А. С. Термодинамический анализ процесса хлорирования черного глинозема, полученного переработкой нефелинового концентрата (Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, tvetchinkina@yandex.ru) 237
5. Ветчинкина Т. Н., Балмаев Б. Г., Тужилин А. С. Исследование технологии получения безводного хлорида алюминия при сочетании пиро- и гидрометаллургических процессов (Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, tvetchinkina@yandex.ru) 240
6. Смороков А. А.¹, Дмитриев А. Н.², Кантаев А. С.¹ Обзор способов получения диоксида титана (1 – ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия, wolfraut@yandex.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, andrey.dmitriev@mail.ru) 242
7. Занавескин К. Л.¹, Занавескина С. М.² Разработка энергоресурсоэффективной технологии переработки титаносодержащих отходов добычи высоковязкой нефти Ярегского месторождения (1 – Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия, zakon82@mail.ru; 2 – РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия) 246
8. Заблочкая Ю. В., Садыхов Г. Б., Тужилин А. С., Олюнина Т. В. Изучение возможности гидрометаллургического обескремнивания кремнисто-титановых концентратов месторождений титана (Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, pboxclear@gmail.com) 250
9. Булаев А. Г.^{1,2} Гидрометаллургическая переработка мышьяксодежащих полиметаллических концентратов (1 – Институт микробиологии им. С. Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, Россия; 2 – Биологический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия, bulaev.inmi@yandex.ru) 254
10. Ключников А. М., Селиванов Е. Н., Гуляева Р. И., Пикалов С. М. Фазовые и химические превращения пирротинов при нагреве на воздухе (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, atk8@mail.ru) ... 257
11. Михеенков М. А.¹, Шешуков О. Ю.^{1,2}, Некрасов И. В.^{1,2}, Егизарьян Д. К.^{1,2} Оценка возможности извлечения цинка из его сульфатных форм (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) 260
12. Плеханов С. К.¹, Шунин В. А.¹, Архипов П. А.², Халимуллина Ю. Р.², Краюхин С. А.³ Электролитическое разделение свинца и висмута (1 – АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, S. Plehanov@elet.ru; 2 – ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, arh@ihie.uran.ru; 3 – НЧОУ ВО «ТУ УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, s.krauhin@tu-ugmk.com) 263
13. Рябухин Е. А.¹, Лобанов В. Г.¹, Ермаков А. В.², Кузьменко Г. Ф.², Скоморохов В. А.² Выбор рациональной технологии переработки отходов аффинажного производства (1 – ФГАОУ ВО УрФУ им Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, e.yabukhin@gmail.com; 2 – АО «Уральские инновационные технологии», г. Екатеринбург, Россия, office@pm-ural.com) 266

14. Пасечник Л. А., Медянкина И. С., Скачков В. М., Линников О. Д., Яценко С. П. Кристаллизация двойных сульфатов скандия и аммония из растворов переработки красных шламов глиноземного производства (Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru)..... 269
15. Вусихис А. С., Витькина Г. Ю., Алекторов Р. В., Селиванов Е. Н. Кинетика восстановления цинка при барботаже оксидного расплава (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, 20procents@mail.ru) 274
16. Озеров С. С., Пахомов Р. А. Исследование процесса обеднения шлака автогенной плавки медно-никелевого сырья (ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург, Россия, OzerovSS@nornik.ru)..... 278
17. Курбанов М. Ш., Абдурахманов Б. М., Нуралиев У. М., Тулаганов С. А. Новые подходы в технологии выплавки кремния и ферросилиция (Институт ионно-плазменных и лазерных технологий Академии наук Республики Узбекистан, г. Ташкент, Узбекистан, kurbanov@iplt.uz) 283
18. Козлов П. А.¹, Панышин А. М.², Ивакин Д. А.^{1,3}, Мамяченков С. В.^{1,4} Исследования и разработка технологии получения оксида кадмия из кадмиевой губки (1 – НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, p.kozlov@tu-ugmk.com; 2 – ОАО «УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия; 3 – ПАО «ЧЦЗ», г. Челябинск, Россия; 4 – ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия)..... 287
19. Козлов П. А.¹, Панышин А. М.², Якорнов С. А.², Ивакин Д. А.^{1,3} Исследования и разработка технологии получения оксида цинка из цинксодержащих пылей черной металлургии (1 – НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, p.kozlov@tu-ugmk.com; 2 – ОАО «УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия; 3 – ПАО «ЧЦЗ», г. Челябинск, Россия) 291
20. Ковязин А. А.¹, Тимофеев К. Л.², Краюхин С. А.¹, Рогожников Д. А.³ Селективное выделение меди из растворов сложного состава (1 – НЧОУ ВО «Технический Университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, a.kovazin@tu-ugmk.ru; 2 – АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия; 3 – ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург) 298
21. Мухаммадеев Ф. Ф.¹, Королёв А. А.¹, Краюхин С. А.², Тимофеев К. Л.^{1,2}, Воинков Р. С.¹, Гибадуллин Т. З.¹, Мусин А. Т.¹, Шунин В. А.¹, Корякин М. Н.¹ Усовершенствование технологии извлечения сурьмы из шлаков рафинирования свинца (1 – АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, tff@elem.ru; 2 – НЧОУ ВО «ТУ УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, s.krauhin@tu-ugmk.com) 300
22. Тимашов А. Е.¹, Королев А. А.¹, Тимофеев К. Л.^{1,2}, Воинков Р. С.¹, Шунин В. А.¹, Краюхин С. А.² Разработка технологии получения олова из шлаков рафинирования свинца (1 – АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, v.shunin@elem.ru; 2 – НЧОУ ВО «ТУ УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, s.krauhin@tu-ugmk.com) 302
23. Ёлкин К. С.¹, Сивцов А. В.², Рожихина И. Д.³, Нохрина О. И.³, Ёлкин Д. К.⁴ Генетические особенности кварцитов и их влияние на степень газификации кремнезема (1 – ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru; 3 – ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк, Россия, rogihina_id@mail.ru; 4 – АО «Кремний», г. Шелехов, Россия, Dmitriy.Elkin@rusal.com)..... 306
24. Ёлкин Д. К.¹, Сивцов А. В.², Ёлкин К. С.³ Эффективность применения карбидокремниевых материалов в восстановительной плавке металлического кремния и кремнистых ферросплавов (1 – РУСАЛ, АО «Кремний», г. Шелехов, Россия, Dmitriy.Elkin@rusal.com; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru; 3 – Восточно-Сибирский научный центр МАНЭБ, г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru) 310
25. Ёлкин К. С.¹, Сивцов А. В.², Ёлкин Д. К.³, Карлина А. И.⁴ Современная практика ведения технологии металлического кремния (1 – Восточно-Сибирский научный центр МАНЭБ, г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru; 3 – РУСАЛ, АО «Кремний», г. Шелехов, Россия, Dmitriy.Elkin@rusal.com; 4 – ФГБОУ ВО ИРНИТУ, г. Иркутск, Россия, karlinat@mail.ru) 313

Раздел 5
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И ТЕХНОЛОГИИ РМ И РЗМ

1. Кологрива У. А., Волков А. И. Новый способ переработки ванадийсодержащих шламов (Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И. П. Бардина, г. Москва, Россия, ufowka@mail.ru) 318
2. Кологрива У. А., Волков А. И. Разработка гидromеталлургической технологии переработки комплексного ванадийсодержащего сырья (Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И. П. Бардина, г. Москва, Россия, ufowka@mail.ru) 320
3. Новоселова А. В.^{1,2}, Смоленский В. В.^{1,2}, Бове А. Л.^{1,2}, Волкович В. А.², Иванов А. Б.² Исследование процесса электрохимического получения металлического диспрозия в расплавленной эвтектике 3LiCl-2KCl

(1 – Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, <i>alena_novoselova@list.ru</i> ; 2 – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, <i>v.a.volkovich@urfu.ru</i>).....	323
4. Гуляева Р. И., Удоева Л. Ю., Сергеева С. В., Петрова С. А., Пикулин К. В. Аллюминотермическое восстановление металлов из танталита и касситерита (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, <i>gulroza@mail.ru</i>).....	325
5. Удоева Л. Ю., Чумарев В. М., Галкова Л. И., Тюшняков С. Н. Перспективы применения аллюминотермии в технологии переработки Та-В кеков (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, <i>lyuid@yandex.ru</i>)	329
6. Мухаммадеев Ф. Ф., Воинков Р. С., Шунин В. А., Тимофеев К. Л. Производство селенита натрия, селенита цинка и селена повышенной чистоты в АО «Уралэлектромедь» (АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия, <i>mff@elem.ru</i>)	334
7. Ведмидь Л. Б., Федорова О. М., Димитров В. М. Синтез в условиях пониженного давления кислорода и структурные характеристики манганитов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ (Ln-Pr, Nd, Gd) (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, <i>elarisa100@mail.ru</i>)	337
8. Жучков В. И., Заякин О. В., Михайлова Л. Ю. Разработка технологии дефосфорации при выплавке ниобийсодержащих ферросплавов (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, <i>zferro@mail.ru</i>) ...	340
9. Никитина В. А., Радушев А. В., Батуева Т. Д. О возможности экстракции лантана (+3) из сернокислых сред гидразидами ГД1519 (Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Пермский край, Россия, <i>avradi@mail.ru</i>)	343
10. Скосарева Т. В., Куленова Н. А., Оналбаева Ж. С. Извлечение скандия из отходов титанового производства (ВКГТУ им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Восточно-Казахстанская обл., Казахстан, <i>skosarevat@mail.ru</i>)	345
11. Костикова Г. В., Сальникова Е. В., Жилев В. И. Использование тетраоктилдигликольаида (ТОГДА) при селективном экстракционном выделении скандия (Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва, Россия, <i>galyna_k@mail.ru</i>)	347
12. Крашенинин А. Г., Ординарцев Д. П. Поисковые исследования гидрoметаллургической переработки конвертерных шлаков НТМК от второй стадии дуплекс-процесса ванадиевого чугуна на сталь с извлечением ванадия (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, <i>agkrash@mail.ru</i>)	349

Раздел 6 СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ, ПОРОШКОВ, АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

1. Волокитина И. Е. Исследование микроструктуры и механических свойств меди и латуни, формирующихся при деформировании в равноканальной ступенчатой матрице с интенсивным охлаждением (Карагандинский государственный индустриальный университет, г. Темиртау, Казахстан, <i>irinka.vav@mail.ru</i>).....	358
2. Агарова Н. Е., Яковлева Л. М., Монахов А. С., Давлетшин А. Р., Захаров Е. С. Получение тонкодисперсных медных порошков электролизом и классификацией (АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия, <i>N. Agarova@elem.ru</i>)	361
3. Пестряков А. Н., Колобова Е. Н., Пакриева Е. Г., Герман Д. Ю., Григорьева А. Р., Горбунова А. Каталитическая жидкофазная конверсия отходов процессов переработки биомассы (Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, <i>pestryakov2005@yandex.ru</i>)	365
4. Эстемирова С. Х., Упоров С. А., Стерхов Е. В. Эволюция структурного и субструктурного состояний высокоэнтропийного сплава TiZrHfNbV В процессе продолжительного отжига при 400 °С (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, <i>esveta100@mail.ru</i>)	369
5. Капсаламова Ф. Р. ¹ , Красиков С. А. ² Фазовые превращения в системе Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C, протекающие при механохимическом легировании (1 – Казахстанско-Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан. <i>faridakapsaloma@gmail.com</i> ; 2 – Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия. <i>sankr@mail.ru</i>)	373
6. Зверева А. А., Мухаммадеев Ф. Ф., Шунин В. А., Воинков Р. С., Тимофеев К. Л. Получение тонкодисперсных серебряных порошков (АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, <i>A. Zvereva@elem.ru</i>)	377
7. Вараксин А. В. ¹ , Ремпель А. А. ¹ , Костылев В. А. ² Влияние введения наноразмерного карбида тантала на микротвердость и трибологические свойства износостойких покрытий, сформированных методом лазерной наплавки (1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, <i>vorax@yandex.ru</i> ; 2 – ООО «Технологии тантала», г. Екатеринбург, Россия, <i>ppr-nauka@yandex.ru</i>)	380

8. Смирнов Л. А.^{1,2}, Бурмасов С. П.³, Беликов С. В.⁴, Жилияков А. Ю.⁴, Орыщенко А. С.⁵, Калинин Г. Ю.⁵, Соловьев И. В.⁴, Житлухина М. Е.⁴ Влияние морфологии неметаллических включений на разрушение перспективной высокопрочной коррозионностойкой стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; 2 – АО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия; 3 – Российская инженерная академия г. Екатеринбург, Россия; 4 – УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, srgbelikov@yandex.ru; 5 – НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, Россия) 382
9. Бабенко А. А., Смирнов Л. А., Жучков В. И., Сельменских Н. И., Уполовникова А. Г. Микроструктура и механические свойства низкоуглеродистой экономно легированной марганцем трубной стали с элементами прямого микролегирования бором и глубокой десульфурации металла (ИМЕТ УрО РАН г. Екатеринбург, Россия, babenko251@gmail.com) 385

Раздел 7

ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

1. Цикарев В. Г.¹, Филиппенков А. А.^{1,2}, Алабушев А. В.², Филиппов М. А.³, Ерцев В. А.⁴ Получение волок-заготовок из безвольфрамового твердого сплава СВС-процессом с компактированием (1 – ООО «НПП ФАН», г. Екатеринбург, Россия, tsikarevv@mail.ru; 2 – ООО «СВС-Композит», г. Екатеринбург, Россия, alabushev.aleks@mail.ru; 3 – УрФУ им. Первого президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, Filma1936@mail.ru; 4 – ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия, uim@ural.ru) 392
2. Гаджиев М. Х., Куликов Ю. М., Тюфтяев А. С., Саргсян М. А., Юсупов Д. И., Сон Э. Е. Генератор низкотемпературной плазмы постоянного тока для плазменной энергоресурсоэффективной обработки промышленных отходов (ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», г. Москва, Россия, takhash@mail.ru) 395
3. Гаджиев М. Х., Саргсян М. А., Ильичев М. В., Тюфтяев А. С., Сон Э. Е. Плазменное модифицирование поверхности металлов (ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», г. Москва, Россия, m.sargsyan86@mail.ru) 399
4. Лехов О. С., Гузанов Б. Н., Михалев А. В., Шевелев М. М., Билалов Д. Х. Исследование технологии получения трехслойных стальных полос на установке непрерывного литья и деформации (Российский государственный профессионально-педагогический университет, г. Екатеринбург, Россия, mxlehov38@yandex.ru) 403
5. Синицин Н. И., Чикова О. А., Вьюхин В. В. О структурных переходах в расплавах Fe-Mn-C (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, n.i.sinitin@urfu.ru) 406
6. Абдеев Р. Г.¹, Швецов М. В.², Абдеев Э. Р.¹, Гулемова Л. Р.³ Оценка остаточных напряжений камеры АВО сварного исполнения (1 – Башкирский государственный университет, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия; 2 – Бугульминский механический завод ПАО «Татнефть», г. Бугульма, Республика Татарстан, Россия; 3 – РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, lguletova@mail.ru) 408
7. Анахов С. В.¹, Пыкин Ю. А.², Матушкин А. В.³, Гузанов Б. Н.¹ Разработка и исследование методов энергоэффективной прецизионной резки металлов по технологии узкоструйной плазмы (1 – ФГАОУ ВО РГППУ, г. Екатеринбург, Россия, sergej.anahov@rsvpu.ru; 2 – ООО НПО «Полигон», г. Екатеринбург, Россия, uarpolygon@mail.ru; 3 – ФГАОУ ВО «УрФУ имени Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, 227433@rambler.ru) 412
8. Снегирев И. В.^{1,2}, Логинов Ю. Н.² Механические и коррозионные свойства сплава 5083 в различных состояниях поставки (1 – ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод», г. Каменск-Уральский, Свердловская обл., Россия, igor_snegirev@mail.ru; 2 – Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия) 416
9. Полянский Л. И.¹, Бабайлов Н. А.², Логинов Ю. Н.³ Варианты рациональной формы и размеров ячеек валкового брикетировочного пресса (1 – ООО «Снайдермаш», г. Екатеринбург, Россия, info@spidermash.ru; 2 – Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, n.a.babailov@urfu.ru; 3 – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, j.n.loginov@urfu.ru) 418
10. Грехов С. К., Логинов Ю. Н. Численное моделирование сжатия ячеистой структуры, полученной с помощью аддитивной технологии (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, g.svyat@yandex.ru) 420
11. Романова О. В., Захаров М. Н., Долматов А. В., Паньков В. А., Кузьмин Б. П., Королев О. А. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе порошка титанового сплава ВТ-22 (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pridlize@mail.ru) 423
12. Кушнарв А. В.¹, Смирнов Л. А.^{2,3}, Киричков А. А.¹, Добужская А. Б.², Хлыст С. В.⁴, Кузмиченко В. М.⁴, Хлыст И. С.⁴, Белокурова А. В.⁴, Гонтарь Е. В.¹ Разработка инновационной технологии «Цифрового охлаждения» дифференцированной термообработки рельсов «ЕВРАЗ НТМК» (1 – АО «ЕВРАЗ НТМК», г. Нижний Тагил, Россия, Elena.Belokurova@evraz.com; 2 – АО «Уральский институт металлов»,

г. Екатеринбург, Россия; 3 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; 4 – ООО НПП «Томская электронная компания», г. Томск, Россия).....	426
13. Игнатов А. А., Маркин Л. Д. Исследование фазового перехода олова в малогабаритной ампуле для разработки средств метрологического обеспечения резистивной термометрии в промышленности (ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы», г. Москва, Россия, Markin@vniims.ru).....	431
14. Игнатов А. А., Маркин Л. Д. Разработка малогабаритных ампул температурных реперных точек для реализации метода калибровки промышленных термометров сопротивления в интервале температур от 0 до 250 °С (ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы», г. Москва, Россия, Markin@vniims.ru).....	437

Раздел 8 ЭКОЛОГИЯ И РЕЦИКЛИНГ МЕТАЛЛОВ

1. Миндубаев А. З. ¹ , Волошина А. Д. ¹ , Бабынин Э. В. ² , Минзанова С. Т. ¹ , Миронова Л. Г. ¹ , Бадеева Е. К. ¹ Биологическая детоксикация элементного фосфора – компонента металлических сплавов (1 – Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия; 2 – ГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань, Россия, mindubaev-az@yandex.ru).....	442
2. Эрнazarов М., Рашидов Х. К., Курбанов М. Ш., Нуралиев У. М., Тулаганов С. А., Ахмаджонов У. М. Переработка медных шлаков Алмалыкского ГМК (Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У. А. Арифова АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан, u.nuraliyev@mail.ru).....	445
3. Хренников А. А. Ионный обмен в технологиях очистки вод и извлечения ценных компонентов (Purolite Ltd, Российское представительство, г. Екатеринбург, Россия, Alexey.kh@purolite-fsu.ru).....	448
4. Зобнин Б. Б., Кочетков В. В. Концепция проектирования мобильного комплекса очистки кислых рудничных вод и извлечения из них тяжелых металлов (Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия, zobninbb@mail.ru).....	450
5. Романова О. А., Сиротин Д. В. Переработка техногенных отходов ферросплавного производства в условиях формирования экономики замкнутого цикла (Институт экономики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, eson@uran.ru; sirotind.umk@mail.ru).....	453
6. Быковский Н. А., Шулаев Н. С., Овсянникова И. В., Забиров Т. З. Переработка стоков производства изделий из титана, содержащих TiF ₃ , HF и HCl (ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Стерлитамак, Башкортостан, Россия, nbikovsky@list.ru).....	457
7. Саитов Р. И. ¹ , Абдеев Р. Г. ¹ , Хафзетдинов Е. Р. ¹ , Хабаева А. Р. ¹ , Хасанова А. Ф. ² Разработка экспериментальной установки экологически безопасной утилизации нефтешламов (1 – Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия, saitovri@mail.ru; 2 – Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, г. Уфа, Россия, khasanova.ai@yandex.ru).....	460
8. Барбин Н. М. ¹ , Кобелев А. М. ¹ , Терентьев Д. И. ¹ , Алексеев С. Г. ² Газогенераторная переработка реакторного графита (1 – Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия, NMBarbin@mail.ru; 2 – Уральский научно-исследовательский институт ВДПО, г. Екатеринбург, Россия).....	463
9. Зиновьев Д. В. ¹ , Грудинский П. И. ¹ , Закунов А. С. ¹ , Семенов А. Ф. ¹ , Панова М. О. ¹ , Дюбанов В. Г. ¹ , Петелин А. Л. ² Влияние добавок солей щелочных металлов на эффективность извлечения железа в процессе твердофазного карботермического восстановления красного шлама (1 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, dzinoviev@imet.ac.ru; 2 – НИТУ МИСИС, г. Москва, Россия, alexander-petelin@yandex.ru).....	466
10. Копылов Н. И. ¹ , Молдурушкун М. О. ² Комплексная переработка отвалов комбината «Тувакобальт» (1 – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия, kolyubov@narod.ru; 2 – Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, г. Кызыл, Россия, ritageotom@mail.ru).....	470
11. Шешуков О. Ю. ^{1,2} , Михеенков М. А. ¹ , Некрасов И. В. ^{1,2} , Егизарьян Д. К. ^{1,2} , Ведмидь Л. Б. ^{1,2} Влияние давления прессования на восстановление оксидов железа техногенного происхождения (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).....	472
12. Булатов К. В., Газалева Г. И., Мамонов С. В., Закирничный В. Н. Общие понятия и классификация техногенного сырья по обогатимости (ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, gazaleva_gi@umbr.ru).....	475
13. Ордабаева А. Т., Мейрамов М. Г., Газалиев А. М., Мулдахметов З. М. Получение сорбента прямой активацией угля Шубаркольского месторождения (ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», г. Караганда, Казахстан, aigul_serik_kz@mail.ru).....	480

14. Амдур А. М. ¹ , Федоров С. А. ² Комплексное использование золотосодержащих силикатно-карбонатных хвостов обогащения (1 – Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия, engineer-ektb@rambler.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, saf13d@mail.ru)	482
15. Шапкин Н. П., Таскин А. В., Хальченко И. Г., Шкуратов А. Л., Федотов Д. Р. Получение SiO ₂ золь-гель методом из золошлаковых отходов угольных электростанций (Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия, taskin@yandex.ru)	485
16. Курдюмов В. Р., Тимофеев К. Л., Мальцев Г. И. Сорбционное извлечение селена (IV) из растворов (АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия, kvr@elem.ru).....	489
17. Анахов С. В. ¹ , Пыкин Ю. А. ² , Матушкина И. Ю. ³ , Гузанов Б. Н. ¹ Разработка технологии плазменного дожигания газообразных продуктов переработки опасных отходов (1 – ФГАОУ ВО РГППУ, г. Екатеринбург, Россия, sergej.anahov@svpu.ru; 2 – ООО НПО «Полигон», г. Екатеринбург, Россия, uarpolygon@mail.ru; 3 – ФГАОУ ВО УрФУ имени Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, 227433@rambler.ru)	493
18. Макарова А. С. ¹ , Федосеев А. Н. ^{1,2} Разработка метода иммобилизации ртуты из ртутьсодержащих отходов с учетом принципов зеленой химии (1 – ФГБУ ВО РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, anmakarova@mail.ru; 2 – ООО «ПУР», г. Москва, Россия, Andrew7080@yandex.ru)	497
19. Копылов Н. И. Переработка мышьяксодержащих промпродуктов свинцового производства с переводом мышьяка в железомышьяковый сплав (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия, kolyubov@narod.ru)	500
20. Сорокин Ю. В. ¹ , Демин Б. Л. ¹ , Смирнов Л. А. ^{1,2} , Калимулина Е. Г. ³ Совершенствование технологии переработки и использования мелких фракций отвального шлака АО «ЕВРАЗ НТМК» (1 – АО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия, b.demin@uim-stavan.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; 3 – АО «ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат», г. Нижний Тагил, Свердловская обл., Россия)	503
21. Жерлицын А. А., Алексеенко В. М., Кумпяк Е. В., Кондратьев С. С. Электроимпульсная технология переработки поликомпонентных отходов (ИСЭ СО РАН, г. Томск, Россия, andzh@oit.hcei.tsc.ru)	506
22. Vyamba Oyun ¹ , Jamsran Munkhbat ² Research on the possibility of using «Erdenet» mining tailings in the cement production (1 – Department of Fundamental Sciences School of Technology, a branch of Mongolian University of Science and Technology Erdenet, Mongolia, oyun@erdenetis.edu.mn; 2 – Department of Energy and Information Technology, School of Technology Erdenet, Mongolia, munkhbat@erdenetis.edu.mn)	511
23. Лебедь А. Б. ¹ , Верходанов Р. И. ¹ , Лебедь З. А. ¹ , Жиленко С. В. ² Очистка оборотных травильных растворов от меди методом сульфидирования (1 – НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, a.lebed@tu-ugmk.com; 2 – ПАО «Северсталь», г. Череповец, Россия)	514
24. Танутров И. Н., Потапов С. О., Свиридова М. Н., Лямкин С. А., Чесноков Ю. А., Маришук Л. А. Моделирование совместного выщелачивания красного шлама и замасленной прокатной окалины (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, intan38@live.ru).....	518
25. Захаров М. Н., Романова О. В., Петрова С. А., Норицын С. И., Окулов Р. А. Способ переработки и утилизации загрязненного титансодержащего шлака (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, mr.mizani@mail.ru).....	522
26. Досекинов М. С., Нургали Н. З., Шаяхметов Е. Н. Утилизация отходов производства путем автоклавной карбонизации саморассыпающихся шлаков (ТОО «НИИЦ ERG», г. Актобе, Республика Казахстан, Murat.Dossekenov@erg.kz)	525
27. Новиков Д. О., Селиванов Е. Н., Галкова Л. И. Состав и свойства сульфидно-мышьяковистого кека (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, Dm93nvk@gmail.com).....	528
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	532

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

СОСТОЯНИЕ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ

Л. И. Леонтьев, Е. Н. Селиванов, С. Н. Тюшняков

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pctlab@mail.ru)

Производство цветных металлов в последние годы развивается в условиях ухудшения качества перерабатываемого сырья (рудного и вторичного), повышения цен на топливно-энергетические ресурсы, ужесточения требований к охране окружающей среды, что отражается на себестоимости продукции и требует постоянного совершенствования технологических процессов [1, 2]. Глобальным лидером практически по всем видам металлопродукции является Китайская Народная Республика, производящая весьма существенную часть черных, цветных и редких металлов от мирового выпуска и, по существу, определяющая конъюнктуру рынка.

Алюминий. Производство алюминия интенсивно наращивалось на протяжении прошлого века, млн т: 1930 г. – 0,3; 1950 г. – 1,0; 1973 г. – 10; 2014 г. – 55 и 2016 г. – 60. В 2019 г. производство алюминия в мире составило 63,69 млн т, что на 1% ниже показателей предыдущего года [3]. Стремительные темпы развития демонстрирует Китай, где за 20 последних лет производство алюминия возросло в 22 раза. Необходимо отметить, что, производя 56,2% алюминия, основную массу (97,5%) этого металла Китай расходует на собственное потребление. Для сравнения: в РФ этот показатель составляет около 50%. По другим регионам (табл. 1) объемы производства и потребления алюминия колеблются, причем промышленно развитые страны предпочитают импортные поставки.

Структура потребления алюминия мало меняется за последние годы и по отраслям применения составляет: транспорт – 26,5%, строительство – 25,3, упаковка – 7,7, фольга – 8,0, электротехника – 14,2, потребительские товары – 4,5, машиностроение – 9,0, другие – 4,9%.

В Российской Федерации монопольным производителем алюминия является ОК РУСАЛ: 3,75 млн т алюминия, 2,77 млн т глинозема и 89 тыс. т фольги. Введенные против компании санкции (США и др. страны) привели к снижению объемов выпуска алюминия примерно на 20%. Выполнение антимонопольных требований позволило снять санкции и восстановить производство металла. Из всего произведенного в РФ алюминия экспортировано около 2,7 млн т (2019 г.), что соответствует уменьшению на 10,5% в сравнении с 2018 г.

Таблица 1

Масштабы производства и потребления алюминия по регионам

Регион	Объем выпуска в 2019 г., млн т	Прирост/спад против 2018 г., %	Потребление (по 2017 г.), млн т / %
Северная Америка	3,809	+0,9	5,0 / 7,8
Южная Америка	1,079	–7,3	1,5 / 2,3
Западная Европа	3,449	–7,6	5,1 / 7,9
Центральная и Восточная Европа	4,157	+2,7	3,8 / 5,9
Китай	35,797	–1,9	34,9 / 54,4
Страны Азии	4,395	–0,5	8,7 / 13,5
Страны Океании	1,917	0,0	1,9 / 2,9
Государства Персидского залива	5,644	+5,9	–
Африка	1,643	–1,5	1,6 / 2,5

Металлургическую переработку сырья на предприятиях, производящих алюминий, ведут по известным [4] технологиям спекания и выщелачивания (способ Байера) бокситов (нефелинов) с выделением глинозема. Последующий высокотемпературный электролиз в солевых расплавах обеспечивает получение алюминия требуемого качества. Среди научно-технических направлений отрасли наиболее важными являются: обеспечение собственным сырьем высокого качества,

переход на электролизеры большей единичной мощности, утилизация отходов производства, например красных шламов и др. Достаточно сказать, что использование электролизеров мощностью 600 и 640 кА на предприятиях Китая позволило снизить расход электроэнергии до 13 562 кВт·ч на 1 т алюминия, в то время как на заводах Европы и РФ он составляет 15 522 кВт·ч, а Америки – 15 130 кВт·ч. РУСАЛ проводит переход с электролизеров РА-300 на РА-550.

Среди направлений развития производств значимы ресурсо- и энергосберегающие экологически безопасные технологии, включающие использование инертного анода, предупреждающего загрязнение металла, эмиссию углерода и обеспечивающего снижение напряжения между электродами; применение новых типов электролитов, позволяющих снизить температуру в электролизерах, коррозию анодов и оборудования; обогащение и переработку бокситов и нефелинов с высоким кремниевым модулем, а также другие, ведущие к повышению извлечения из сырья базового и сопутствующих металлов, утилизацию отходов и вторичного сырья. В целях развития потребления алюминия важны исследования по созданию новых лигатур, сплавов, композитов, керамики, порошков, обладающих повышенными физическими и механическими свойствами, востребованными современным машино- и приборостроением. Весьма перспективны работы по автоматизации и роботизации производств: создание виртуальных двойников технологических процессов, цехов, заводов, математических моделей, обеспечивающих предсказание результатов переработки сырья в зависимости от его состава, используемого оборудования и его параметров, программного обеспечения для аддитивных технологий и 3D-печати из металлов и композитов.

Медь. Нарращивание объемов производства меди происходит постоянно. Если в 1900 г. ее выпуск составлял 0,5 млн т, то к 2007 г. – 17,6, а в 2019 г. достиг 23,52 млн т, что несколько ниже предшествующего года (24,10 млн т). По запасам медьсодержащих руд ведущие позиции [5] занимают Чили (26%), Австралия (13%), Перу (13%), Россия (9%), Индонезия (8%), Мексика (8%), США (7%), Казахстан (6%), Китай (4%), Конго (3%) и Замбия (3%). Масштабы добычи руд и производства меди за последние годы повышаются темпами в 1–3% в год:

	2015	2016	2017	2018	2019
Добыча, млн т	19,149	20,357	20,060	20,575	20,483
Производство, млн т	22,843	23,338	23,524	24,098	23,518
Цена, долл./т	5502	4864	6163	6524	6002

Дебаланс добычи и производства восполняется за счет вовлечения в переработку вторичного медьсодержащего сырья. Крупнейшими странами-производителями меди в концентратах являются Чили (5,33 млн т), Перу (2,39 млн т), Китай (1,86 млн т), США (1,27 млн т), Австралия (0,92 млн т) и Россия (0,95 млн т).

Китай как безусловный лидер по производству металлической меди на 76% восполняет потребности в концентрате за счет импорта. В 2019 г. Китай произвел 8,85 млн т меди, прирост по сравнению с 2018 г. составил 4,8%. Количество меди, вовлеченное в переработку со вторичным сырьем, сократилось с 1,58 (2018 г.) до 1,48 млн т в 2019 г. Восполнение дефицита сырья проведено путем увеличения импорта концентрата на 6%. Однако даже столь масштабное производство не удовлетворяет потребности страны в этом металле, которые в 2019 г. составили 11,5 млн т, поэтому Китай импортировал катодную медь в количестве 2,9 млн т (в 2018 г. – 3,4 млн т).

Структура потребления меди в первую очередь связана с ее высокой электропроводностью, в связи с чем на производство электротехнических изделий, кабелей, провода, электродвигателей расходуется до 75% произведенного металла. Переход на экологический транспорт потребует большего количества медьсодержащих изделий в производстве автомобилей и машин. Поэтому следует ожидать увеличения масштабов производства и потребления меди в странах Восточной Азии – Китае, Индии, Японии, Южной Корее.

Производство меди из рудного сырья в России сосредоточено в крупных холдингах [5]: «Норильский никель» (499 тыс. т, по данным 2019 г.), Уральская горно-металлургическая компания (~ 413 тыс. т) и Русская медная компания (~ 140 тыс. т). Производство медной катанки из катодной меди и лома ведут на таких предприятиях, как «Катур-Инвест», «Элкат», НМЗ, «Транскат», «Роскат», КМЭЗ, «Налкат» и т. д. Внутренние потребности РФ по меди весьма ограничены в связи с сокращением масштабов машино-, приборо- и автомобилестроения, поэтому большое количество (до 0,702 млн т) металла экспортировано в европейские страны. Объем экспорта меди

в 2019 г. возрос на 7,7% в сравнении с предыдущим годом. В структуре экспорта преобладают катодная медь (81%), катанка (17%), а также прокат и порошки (2%).

За последние два десятилетия руководство холдингов проводит целенаправленную политику по развитию сырьевой базы, переоснащению технологических линий, сокращению выбросов вредных веществ в атмосферу и др. В связи с истощением рудной базы на Урале в переработку вовлекают порфириновые руды с содержанием меди около 0,4%. Создание экономически рентабельных горного и обогатительного переделов для такого сырья возможно только при больших объемах переработки рудной массы и установке оборудования повышенной единичной мощности. Поэтому созданные мощности и новые проекты сопряжены с впечатляющими объемами по переработке горной массы: Михеевский ГОК – 20 млн т (первая очередь), Томинский ГОК – 28 и ГОК на Малмыжском месторождении (Хабаровский край) – 56 млн т руды в год. Такие масштабы переработки требуют мероприятий по складированию и использованию образующихся вскрышных пород и хвостов обогащения. Если вскрышные породы можно использовать для рекультивации земель после отработки месторождения, то хвосты обогащения необходимо рассматривать как материал для закладки ранее созданных горных выработок. Последнее требует выполнения определенных требований, предъявляемых к закладочным смесям и образуемым монолитам.

Большие перспективы связаны с разработкой Удоканского месторождения. Создаваемый Байкальской компанией горно-обогатительный передел обеспечит переработку сложных сульфидно-оксидных руд с выделением концентрата требуемого качества. Такой концентрат может быть переработан на уральских заводах, однако его транспортировка из Сибири на Урал является весьма затратной, с учетом существующих тарифов. Другой вариант – продажа концентрата в Китай – весьма привлекателен, но превращает производство в сырьевой придаток бурно развивающейся металлургии Поднебесной. В принципе, вопросы оконтуривания, продажи и эксплуатации месторождений следует внимательно рассмотреть и оценить на уровне Правительства Российской Федерации. Приобретенное, но не эксплуатируемое в течение длительного времени месторождение должно быть возвращено в нераспределенный Фонд, масштабы добычи не должны превышать проектные и утвержденные контролирующими органами и т. д.

В настоящее время практически завершен переход металлургических производств на автогенные и автоклавные процессы [6], обеспечивающие современные требования к использованию рудных и энергетических ресурсов, охране окружающей среды. Однако за последние десятилетия Россия практически потеряла тот потенциал по конструкторским разработкам металлургических агрегатов (КИВЦЭТ, ПЖВ), который существовал в годы интенсивного развития металлургии. Предприятия предпочитают адаптировать зарубежные агрегаты (Ausmelt/Isasmelt, Ayzasmelt) и оборудование под нужды технологий. С одной стороны, это правильно – используется высокотехнологичное автоматизированное оборудование, которое обеспечивает максимальную эффективность переделов. С другой – заводы зависимы от поставок комплектующих и запчастей, которые в любой момент могут быть прекращены, теряется опыт поколений и конструкторские навыки, обеспечивавшие передовые позиции отечественной металлургии.

В связи с тем, что в металлургическую переработку вовлечены сульфидные концентраты, исключение вредных выбросов сернистого ангидрида в атмосферу на предприятиях обеспечено за счет получения серной кислоты и элементной серы. Ранее на большинстве уральских медеплавильных заводов существовали производства по выпуску минеральных удобрений, где использовали производимую серную кислоту. В связи с развитием нефтегазовой отрасли на рынок поступает большое количество дешевой «газовой» серы. В этих условиях химические заводы переориентировали производство под переработку этого вида сырья, отказались от поставок (приобретения) пиритных концентратов и серной кислоты. В результате – пиритные концентраты не выделяют при обогащении руд, сульфиды, а вместе с ними – драгоценные металлы, складировывают в хвостохранилищах. В России наблюдается избыток не востребованной серной кислоты металлургических предприятий, ведутся работы по ее нейтрализации, выпуску строительного гипса и алебаstra.

Совершенствование металлургических технологий переработки концентратов позволило достичь извлечения меди и драгоценных металлов выше 95%, что близко к предельному. Повышение комплексности использования сырья возможно за счет мероприятий, направленных на повышение извлечения сопутствующих металлов (Zn, Pb, Sb, Se, Te и др.), их концентрирование в вос-

требуемые продукты. Для снижения энергоемкости производств значимы работы по использованию тепла шлаков и газов как вторичных энергоресурсов, утилизации отходов производств. Создание вертикально интегрированных холдингов позволило более эффективно решать задачи комплексной переработки сырья. Восстановление межкорпоративных связей в УГМК обеспечило переработку таких отходов, как клинкер цинкового производства, пыли и шламы медеплавильных заводов и сталеплавильных цехов.

Цинк. В 2019 г. добыча цинка в рудах составила 12,856 млн т, его производство – 13,492 млн т и потребление – 13,684 млн т [7]. Китай произвел 5,84 млн т цинка, что на 9,4% больше, чем в 2018 г. Это позволило на 7% увеличить производство оцинкованной стали. Российская Федерация произвела 209 тыс. т цинка, что на 18% меньше, чем в 2018 г., в связи с чем импорт металла составил 49,869 тыс. т, в том числе из Казахстана – 37,6 и Узбекистана – 7,1 тыс. т.

Протекторные свойства цинка широко используют для покрытия (оцинкования) стального проката, где потребляют до 58% от его объема. Остальной металл расходуют на изготовление сплавов для литья под давлением (14%), латуни (11%), оксидов (9%), полуфабрикатов (6%) и прочих (2%) изделий. Соответствующие продукты широко применяют в строительстве, производстве бытовых приборов и автомобильной промышленности [5, 7, 8].

Существующие в России запасы оценены в 62 млн т (цинк в руде). Перечень основных разведанных месторождений цинксодержащих руд включает: Холоднинское, Озерное (Бурятия), Корбалихинское (Алтайский край), Горевское (Красноярский край), Кызыл-Таштыгское (Тыва), Сардана (Саха), Гайское (Оренбургская обл.), Александринское, Узельгинское (Челябинская обл.), Ново-Учалинское, Учалинское, Подольское, Юбилейное (Башкортостан), Тарньерское (Свердловская обл.), Павловское (Архангельская обл.), Джусинское, Весенне-Аралчинское, Комсомольское (Оренбургская обл.), Ново-Урское (Кемеровская обл.).

Сырьем для производства цинка служат концентраты, получаемые путем обогащения цинковой руды, а также образующиеся на металлургических и химических производствах вторичные цинксодержащие промпродукты. Из вторичных продуктов получают свыше 4 млн т цинка, что составляет 30% от мирового выпуска. В России этот показатель составляет 4% от общего выпуска цинка в стране.

Существуют два способа извлечения цинка из концентрата [8]: пирометаллургический и гидрометаллургический. Несмотря на то, что гидрометаллургический процесс предъявляет более жесткие требования к качеству сырья и, как правило, связан с большими капитальными затратами, 95% цинка в мире получают именно гидрометаллургическим способом, что обосновано высоким качеством выделяемого металла. На российских заводах применен гидрометаллургический способ, предусматривающий окислительный обжиг концентратов, кислотное выщелачивание, очистку и электролиз растворов с получением катодного цинка. Для переработки кеков цинкового производства за рубежом широко используют агрегат Ausmelt, в то время как в РФ – процесс выщелачивания.

Доля России от общего мирового производства цинка (включая цинк-алюминиевые сплавы) составляет 1,9%. По итогам 2018 г. в РФ произведено 255 тыс. т цинка на ПАО «Челябинский цинковый завод» и ПАО «Электроцинк». В декабре 2018 г. после крупной аварии принято решение о консервации производства на «Электроцинке».

Таким образом, Российская Федерация имеет запасы цинка, учтенные по 129 месторождениям, часть из которых эксплуатируют. Производство цинка не покрывает внутренней потребности в металле. В то же время 40–70 тыс. т цинка в концентрате экспортировано в Китай в связи с отсутствием собственных мощностей и удаленностью горнодобывающих предприятий от профильных металлургических.

Развитие цинковой подотрасли цветной металлургии связано с вовлечением в переработку сложного по минералогическому составу сырья, снижением энергозатрат на металлургических переделах (в первую очередь – электровининге), переработкой полупродуктов и отходов производств, созданием новых видов металлопродукции. На протяжении нескольких десятилетий требуется решения проблема доизвлечения цинка из шлаков пирометаллургических переделов, содержащих 2–5% Zn.

Свинец. Мировые ресурсы свинца, по данным Горного бюро и Геологической службы США, оценены в 1,5 млрд т, основные из которых сосредоточены в США, Австралии, Канаде, Казахстане, Китае, России, Мексике, Индии и др. [8]. Подтвержденные запасы свинца превыша-

ют 100 млн т, из которых в Азии находится около 38%, Америке – 27, Европе – 14, Австралии – 13 и Африке – 8%. К числу крупных месторождений относят Рэд Дог (США), Брансуик (Канада), Блэк Маунтин (ЮАР), Хилтон и Маунт-Айза (Австралия), Жайрем и Шилкия (Казахстан), Уч-Кулак (Узбекистан), а также – Озерное, Холоднинское и Горевское (Россия).

В 1997 г. потребление свинца составляло 5,7 млн т, из которых на долю США приходилось 28%, Китай – 7,5, Германию – 6, Японию – 6, Великобританию – 5%. Россия в эти годы потребляла 45–50 тыс. т свинца, что составляет 0,8% от общемирового. В 2019 г. мировое производство свинца достигло 12 млн т, лидирующие позиции в котором занимает Китай – около 50% выпуска металла.

Свинец обладает рядом уникальных свойств: высокими пластичностью, ковкостью, плотностью, жидкотекучестью, отсутствием растворимости железа, а также устойчивостью к коррозии и защитой от проникновения различных видов излучения, что определяет широкий спрос на него в различных отраслях промышленности – как в виде металла требуемой чистоты, так и компонента сплавов. Основной сферой использования свинца является изготовление аккумуляторных батарей, поэтому наибольшее его потребление имеет место в странах с развитым автомобилестроением и машиностроением.

Американская геологическая служба (USGS) оценивает российские запасы свинца в 9,2 млн т, ставя на первое место Австралию (36 млн т), затем Китай. Доля России в мировых природных запасах свинца оценена в 7–8% [8].

Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых (ГКЗ) имеет свою методику подсчета, учитывающую как доказанные, так и вероятные запасы. Подсчеты ГКЗ о наличии запасов свинца в 2013 г. по России выглядели следующим образом: государственные балансовые или полностью исследованные – 12,6 млн т; предварительно оцененные ресурсы – 6,75 млн т; забалансовые ресурсы – 1,5 млн т; потенциальные ресурсы – 17 млн т. Эти запасы находятся в 92 коренных месторождениях одиннадцати промышленных типов. Самые распространенные из них, на которых основано промышленное производство свинца, – свинцово-цинковые (42) и комплексные полиметаллические (26). Наиболее крупные свинцово-цинковые – Горевское (Красноярский край) и Озерное (Бурятия). Полиметаллические месторождения свинца выявлены на территориях Бурятии (Холоднинское), Республики Тувы (Кызыл-Таштыгское), Алтайского края (Корбалихинское). Подобные залежи промышленного типа насчитывают 31% от общих запасов этого металла в РФ. Почти 90% запасов металла сконцентрировано в Сибири, еще 7% – на Дальнем Востоке. Среднее содержание свинца в подтвержденных запасах России составляет 1,12%, в то время как в зарубежных странах оно достигает 3–6%.

На протяжении длительного времени подавляющий объем добычи свинца обеспечивали ОАО «Горевский ГОК» и АО «ГМК Дальполиметалл». В последние годы в добыче свинца и производстве свинцовых концентратов появились новые участники – АО «Сибирь-Полиметаллы» (УГМК), ООО «Корпорация «Металлы Восточной Сибири» (ИФК «Метрополь»), АО «Новоширокинский рудник» (СП ООО «Русдрагмет» и Kazzinc), а также ряд других компаний, способных наращивать экспортный потенциал отрасли.

В настоящее время число предприятий, перерабатывающих руды цветных металлов с выпуском свинца, сократилось. Перестали перерабатывать свинецсодержащие полиметаллические руды АО «Садонский СЦК» (ликвидирован в 2011 г.), АО «Салаирский ГОК» (ликвидирован в 2008 г.), АО «Алтайполимет» и ЗАО «Полиметалл» перешли на добычу и обогащение медьсодержащих руд. Одновременно наращивают мощности ОАО «Уральская горно-металлургическая компания» и АО «Горевский ГОК», последний рассматривают как главного производителя свинцовых концентратов на ближайшее десятилетие.

Обогащение полиметаллических свинцово-цинковых, свинцово-цинково-медных руд осуществляют флотацией по коллективно-селективным или селективным схемам с получением кондиционных медных, свинцовых и цинковых концентратов. Показатели извлечения ценных компонентов в мономинеральные концентраты находятся на уровне 60–87%, что приводит к значительным потерям металлов. Так, из руд Рубцовского месторождения извлекают 65,1% Zn; 72,1 Pb и 61,2% Cu, а из руд Горевского месторождения, содержащих 1,22% Zn и 6,42% Pb, извлечение металлов в одноименные концентраты составляет 50,4 и 87,7% соответственно.

Несмотря на достаточные запасы и ресурсы руд, подавляющий объем выпускаемого в России свинца (40 тыс. т) производят из вторичного сырья: аккумуляторного лома, пыли, кеков и других

отходов металлургических предприятий. Современные технологии предусматривают переработку сырья [8] в реакторах типа QSL и Kaldo, адаптированных к различным видам сырья и свинецсодержащих отходов. Разработаны варианты переработки свинецсодержащих отходов и вторичного сырья в содово-солевых и карбонатных расплавах. В институте ВНИИЦветмет (Казахстан) разработаны пирометаллургические процессы КИВЦЭТ и агрегаты КЭПАЛ для различных видов сырья. Для переработки свинецсодержащего сырья используют барботажные процессы: агрегат ПВ (печь Ванюкова), за рубежом – печь Ausmelt.

Предложенные ранее пиро- и гидрометаллургические схемы переработки сложных по составу пылей, кеков, шламов и шлаков не получили признания из-за неудовлетворительного разделения меди, свинца и цинка в самостоятельные товарные продукты (пирометаллургия) или из-за образования больших объемов загрязненных технологических растворов, требующих дорогостоящей очистки (гидрометаллургия). Кроме того, извлечение благородных металлов, как правило, было недостаточным, а распределение металлов по товарным продуктам – неудовлетворительным. Специалистами УГМК обоснованы и освоены процессы разделения металлов в ходе пиро- и гидрохимической обработки пылей, содержащих Cu, Zn, Pb, S, Fe, Cl, Au, Ag, с выделением продуктов, удобных для переработки в составе шихты действующих пирометаллургических переделов, что является одним из значимых результатов в совершенствовании технологий.

Олово. Около 88% разведанных запасов олова расположены в Китае, Бразилии, Индонезии, Тайланде, Малайзии и Боливии. В 2017 г. Китай (85 тыс. т), Индонезия (80 тыс. т), Мьянма (54 тыс. т), Перу (18,5 тыс. т), Бразилия (17 тыс. т) и Боливия (17 тыс. т) производили до 80% олова [9]. В 2019 г. мировое производство олова составило 334,4 тыс. т, что на 6% ниже, чем в предшествующем [10]. Причем Индонезия (PT Timah) вышла на первое место по производству олова, обогнав Китай (Yunnan Tin). Промышленно развитые страны (США, страны ЕС, Япония) постоянно снижают потребление олова. Основными импортерами этого металла являются Китай, США, Германия и Южная Корея.

Текущий уровень добычи и производства олова в РФ недостаточен для удовлетворения потребностей промышленности (припой, покрытие жести), в связи с чем основную часть концентратов и металла импортируют. Россия располагает одной из крупнейших в мире сырьевых баз олова – запасы металла достигают почти 2,17 млн т, более чем в 1,8 раза превышая запасы Китая. Качество руд коренных месторождений в целом соответствует мировому уровню – среднее содержание олова на месторождениях, учтенных Государственным балансом запасов, составляет 0,28%. В то же время качество отечественных россыпей, пески которых содержат в среднем 0,6 кг/куб. м олова, заметно превосходит параметры, например, индонезийских объектов. Основными месторождениями олова являются: Правоурмийское, Фестивальное, Перевальное (Хабаровский край), Депутатское, Одинокое (Республика Саха), Верхнее и Тигриное (Приморский край).

Основным производителем олова в России является Новосибирский оловянный комбинат, мощности предприятия ранее позволяли выпускать до 20 тыс. т олова в год. В настоящее время производство олова составляет около 1 тыс. т при потребности промышленности в 2–3 тыс. т. Безусловно, столь низкие объемы производства не позволяют создать конкурентоспособное производство, включающее восстановительную электроплавку касситеритового концентрата и последующее рафинирование черного металла.

Никель. Мировые ресурсы никеля, по данным US Geological Survey, составляют более 130 млн т, из которых ~60% сосредоточено в окисленных и 40% – в сульфидных рудах. Руды никеля добывают в 20 странах, а металлургические мощности по производству этого металла имеются в 25 странах [11]. Масштабы производства никеля (табл. 2) характеризуются постоянным ростом. Так, за 2001–2011 гг. ежегодное наращивание составило 3,1%, а в 2011–2015 гг. – 5,1%. За последние годы объем производства стабилизирован около 2,0 млн т.

Таблица 2

Производство никеля и цены на металл

Год	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Масса, млн т	1,442	1,602	1,740	1,852	1,980	2,005	1,995	2,052
Цена, долл./кг	21,92	23,12	17,54	15,00	16,90	11,80	10,69	12,24

Крупнейшими производителями никеля являются Китай (742 тыс. т), Россия (234 тыс. т), Япония (178 тыс. т), Австралия (139 тыс. т) и Канада (132 тыс. т). Китай наращивал производство ускоренными темпами: 1994 г. – 30 тыс. т, 2004 г. – 75 тыс. т, а 2015 г. – 550 тыс. т, из которых 390 тыс. т – никелистый чугун и 150 тыс. т – катодный никель. По выплавке никеля и продуктов из него, в пересчете на никель, лидирующие позиции имеет Китай (38,1%). На первое место он поднялся в 2010 г., увеличив производство никеля в десятки раз. Россия по объему производства находится на втором месте (12%).

Единственным в РФ производителем никеля из рудного сырья является ПАО «Норильский никель», объединяющий производства на Кольском полуострове (АО «ГМК Печенганикель» и АО «Комбинат «Североникель») и в Заполярье (ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель»). В 2017 г. объем производства никеля на ПАО «Норильский никель» снижен до 217 тыс. т, что связано с закрытием никелевого завода, а в 2019 г. достиг 229 тыс. т. Месторождения Норильск-1, Талнахское, Октябрьское, Печенгского рудного поля и др. относятся к сульфидным (пирротиновым). Выделяемые из них флотационные концентраты подвергают автогенной плавке, полученный штейн конвертируют, фанштейн кристаллизуют и флотацией выделяют из него медный и никелевый концентраты [12]. Последующая их переработка позволяет получить металл, пригодный для рафинирования методами электролиза. Драгоценные металлы переводят в шлам, из которого выделяют Pd, Pt, Au, Ag, Ir, Rh, Os на аффинажном заводе (ОАО «Красцветмет»). Переработка сульфидных медно-никелевых руд позволяет РФ удерживать лидирующие позиции в мире по производству не только меди и никеля, но и платиновых металлов.

Основными областями первичного потребления никеля являются производства [12]: нержавеющей стали (73,0%), сплавов (8,1%), спецсталей (7,2%), гальванических покрытий (6,9%), аккумуляторов (5,1%) и другие (1,0%). Конечные потребители металла по отраслям: машины и механизмы (24,6%), транспорт (21,6%), электрические машины и механизмы (13,9%), металлические товары (15,3%), стройиндустрия (10,3%), химикаты (4,9%) и прочие (9,4%). Основными странами потребителями (на 2017 г.) являются Китай (55% мирового спроса), Азия (20%), Европа и Африка (17%), Америка (8%). В силу особенностей свойств никель используют в большом количестве изделий, а также в виде сплавов в военной сфере, транспорте, судостроении, строительстве, космической аппаратуре и т.д. Высокими темпами растет потребление никеля в производстве аккумуляторов, необходимых для выпуска электрических и гибридных автомобилей.

Основное количество никеля идет на производство нержавеющей стали, которую производят в широком диапазоне составов (200, 300 и 400 серии по AISI). К 2016 г. выплавка нержавеющей сталей возросла до 44,5 млн т, на ее производство использовано 1,4 млн т первичного никеля. Свыше 75% нержавеющей стали – это аустенитная 300-й серии с 8–20% Ni и 200-я серия с меньшим содержанием никеля, где он частично заменен на марганец. Повышенная доля никеля в стали усиливает ее коррозионную стойкость и прочность в широком диапазоне температур, обеспечивает пластичность и устойчивость в агрессивных средах, меняет магнитные свойства. Переход на 200-ю серию несколько снижает эти характеристики – на стали проявляется поверхностная точечная коррозия, она обладает меньшей жаростойкостью и устойчивостью в агрессивных средах. Однако меньшая стоимость такого металла предопределяет ее использование в бытовой технике. Около 90% выпуска стали серии 200 сосредоточено в Китае и Индии – странах, специализирующихся на выпуске товаров народного потребления. Нержавеющая аустенитно-ферритная сталь, помимо никеля, содержит 18–25% Cr, 1–4% Mo, ее выпуск составляет 1–2%, в статистике ее объединяют с 300-й серией. Ферритные и мартенситные марки нержавеющей стали (400-я серия) сходны с низкоуглеродистой сталью с повышенной коррозионной стойкостью, их используют для бытовых приборов.

Производимый первичный никель делят на две группы: высокосортный (катоды, брикеты, карбонильный, химические соединения) и низкосортный (ферроникель, в т.ч. черновой и оксид никеля). Производство первого по годам 2015/2016 составляет 1,108/1,040 млн т, второго – 0,897/0,95 млн т. Производство чернового ферроникеля или никелистого чугуна NPI (Nickel Pig Iron) сосредоточено в Китае и Индонезии, его выпуск составляет, тыс. т:

Годы	2013	2014	2015	2016	2017
Китай	508	489	386	366	388
Индонезия	–	–	29	87	173

Исходя из того, что Китай является мировым лидером в производстве сталей и стремится повысить качество продукции, выглядит закономерным постоянное наращивание производства нержавеющей стали, млн т:

2007	2008	2009	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
1,4	1,4	1,3	16,1	19,0	21,7	21,6	24,9	25,5	29,4

Практически весь мировой объем ферроникеля производят способом восстановительной электроплавки окисленной никелевой руды в печах переменного тока мощностью 20–100 МВА при расходе электроэнергии 800–850 кВт·ч на тонну руды [13]. Рентабельность производства ферроникеля в первую очередь определяется содержанием никеля в руде. Совершенствование технологии ведут в направлениях увеличения размеров электропечей, повышения их мощности и межремонтного срока, перехода на постоянный ток, повышения качества сплавов. Современные представления о технологии переработки руд предполагают выпуск ферроникеля требуемого качества, доработку шлаков до щебня, песка или добавки в производстве цемента, а также утилизацию тепла шлаков и газа для минимизации энергозатрат.

Известны несколько заводов, применяющих гидрометаллургические методы для извлечения никеля из руд. В связи с ужесточением требований к снижению выбросов промышленных предприятий и степени загрязнения окружающей среды, а также с необходимостью повышения производительности труда и снижения энергоемкости производства, открываются перспективы дальнейшего развития гидрометаллургических процессов.

Уральские заводы («Режникель», «Уфалейникель», «Южуралникель») осуществляли переработку руд по технологии шахтной плавки на штейн с последующим его конвертированием, обжигом фэйнштейна и плавкой оксида никеля на металл марки Н-3. Технология была сопряжена с высоким расходом кокса, низким содержанием никеля в исходной руде и выбросами в атмосферу большого количества сернистого ангидрида. В настоящее время эти заводы остановлены.

Внутреннее производство ферроникеля по оценке Discovery Research Group в России в натуральном выражении в 2017 г. составило 69,9 тыс. т, что на 9,9% ниже объема 2016 г. Производителями ферроникеля были Светлинский ферроникелевый завод (ранее – Буруктальский), Серовский завод малой металлургии, «Интерпром» и др.

Следует отметить, что на выбор [11] технологической схемы переработки окисленных руд влияет не только содержание никеля в руде, но и отношение Ni/Fe, Ni/Co, Ni/Cu, а также концентрация примесных элементов (P, S, As и др.). Первые из приведенных параметров определяют содержание никеля в получаемом ферросплаве. Руды с повышенным содержанием Cu и Co, присутствие которых в ферроникеле нежелательно, целесообразно перерабатывать по «сульфидной» технологии, включающей формирование штейна (фэйнштейна) и позволяющей отделить медь и кобальт освоенными, экономически оправданными способами.

Кобальт. По объемам рафинированного кобальта из произведенных в 2015 г. 97,4 тыс. т около 50% приходилось на Китай (48,7 тыс. т), в то время как доли каждой из других стран не превышали 10%: Финляндия – 9,9%, Бельгия – 6,5%, Австралия – 5,3%, Япония – 4,4%, Канада – 4,2%, Мадагаскар (начало 2010 г.) – 3,6%, Конго (Киншаса) – 3,2%, Норвегия – 3,2%, Замбия – 3,1%, Россия – 2,1%. Столь существенное отставание России от других стран связано с переносом переработки больших объемов кобальтовых концентратов, производимых ЗФ «Норильский никель», на территорию Финляндии (завод Харьявалта). Кроме того, прекращен выпуск этого металла на Южно-Уральском и Уфалейском никелевых комбинатах, первоначально в связи с изменением технологий переработки сырья, а затем – с полным закрытием предприятий. Лидирующие позиции по масштабам производства кобальта, достигнутые в СССР, утеряны в связи со снижением его выпуска внутри страны и развитием мощностей в Китае. Если в 2001 г. доля Китая в производстве кобальта составляла 1%, то в 2014 г. – 42%, а в 2019 г. – свыше 50%.

С точки зрения технологий [12], российский научно-технический потенциал и выполненные перспективные разработки позволяют извлекать кобальт в концентрат из сложных окисленных никелевых и сульфидных медно-никелевых руд, а также из ряда видов вторичного кобальтсодержащего сырья (лом сложнелегированных сплавов и сталей, отработанные катализаторы и др.). Для последующей переработки концентратов разработаны гидрометаллургические технологии (в том числе автоклавные), обеспечивающие выделение гидроксида и оксида кобальта как товарных продуктов и полупродукта для восстановительной плавки на металл требуемого качества.

Имея в виду широкое использование кобальта в виде суперсплавов для специальной техники и машин, важно восстановление кобальтовых производств внутри страны.

Висмут. Висмут извлекают как сопутствующий металл при переработке свинецсодержащих руд и концентратов. В 2017 г. в мире произведено 14,1 тыс. т висмута, что меньше, чем в предыдущем году, на 18%. Лидирующие позиции по производству висмута занимает Китай (свыше 78% мирового выпуска) – 11 тыс. т. К другим производителям относятся: Лаос – 14,3% (начало производства – 2016 г.), Мексика – 3,9%, Япония – 3,1%, Казахстан – 1,0% и Канада – 0,2%. Американский импорт висмута на 77% обеспечен поставками из Китая.

Российская Федерация удовлетворяет потребности в этом металле за счет его импорта.

Сурьма. Увеличение спроса на сурьмяное сырье обуславливает необходимость интенсивного освоения минерально-сырьевых ресурсов, которые оценены в 33 странах и составляют 6424 тыс. т, в том числе подтвержденные – 2114 тыс. т и перспективные – 4310 тыс. т. Сурьмяные месторождения группируются преимущественно в пределах Тихоокеанского и Средиземноморско-Азиатского рудных поясов, а именно – в Китае (61%), России (12%), а также в Боливии, Таджикистане, Таиланде, ЮАР, Мексике и Киргизии (27% суммарно). Наибольшее количество запасов сурьмяных руд сосредоточено в четырех странах: Китае – 790 тыс. т (37,4%), Таиланде – 420 тыс. т (19,9%), России – 332 тыс. т (16,5%) и Боливии – 310 тыс. т (14,6%).

По качеству руд отечественная минерально-сырьевая база [14] занимает лидирующие позиции, на государственном балансе числится 11 месторождений: пять золотосурьмяных, три сурьмяных, три месторождения с попутной сурьмой, два из которых золоторудные и одно – полиметаллическое. Отечественные месторождения сосредоточены в восточных районах страны, например, в Забайкальском крае и Якутии, к наиболее крупным из которых относятся Солонеченское, Нарин-Кундуйское и Жипкошинское. В Красноярском крае основу сырьевой базы сурьмы составляют Олимпиадинское и Удерейское месторождения, в которых выявлены около 19 тыс. т руды категории P_1 , содержащих золото (в среднем 4,0 г/т). В Приморском крае известны три месторождения: Малоурканское с запасами сурьмы в 4,2 тыс. т, Ленинское – 3,9 тыс. т (среднее содержание 6,94%), Солокачинское – 8,0 тыс. т (среднее содержание 3,84%). В Республике Саха (Якутия) самое крупное Сенточанское месторождение обладает запасами в 19,1 тыс. т сурьмы категорий $C_1 + C_2$ при среднем содержании в руде 5–6%. В Сарылахском месторождении запасы сурьмы категории $C_1 + C_2$ при среднем содержании 19% составляют 6 тыс. т. Ресурсы сурьмы распределены по субъектам России неравномерно. Четко прослеживается лидирующее положение Забайкальского края, поэтому он в настоящее время рассматривается в качестве новой сурьмяной провинции страны.

В наиболее распространенном минерале сурьмы – антимоните (стибните) содержание полезного компонента составляет 95–98%, а в качестве элементов-примесей присутствуют Ag, As, Bi, Cu, Fe, Pb. Выделяемый из руд концентрат является продуктом для последующей химико-металлургической переработки и получения металлической сурьмы (Су-2, Су-1, Су-0, Су-00, Су-000, Су-0000, Су-0000П, Су-00 000). Товарной продукцией сурьмяной промышленности являются также триоксид, трехсернистая (крудум) и пятисернистая сурьма, ее хлориды и галогениды, а также соль Шлиппе. Особо чистые марки сурьмы от Су-000 до Су-00 000 идут в полупроводниковую промышленность. Спрос на сурьму и ее триоксид формируют производство огнезащитных составов и машиностроение.

В начале 80-х годов основной сферой потребления сурьмы было производство свинцовых аккумуляторов для автомобильной промышленности, тогда как в настоящее время примерно 60–65% первичной сурьмы идет в производство антипиренов (в виде триоксида сурьмы). Интенсивно растет спрос со стороны индустрии огнезащитных составов, подшипников, пластмасс, резинотехнических изделий, химических реактивов, стекольного и керамического производства, асбестотехнических изделий и т. д.

В мире производят (табл. 3) 150–160 тыс. т сурьмы [15], лидирующие позиции занимают Китай, Боливия, ЮАР, Турция, Канада, Гватемала, Мексика, страны СНГ – Киргизия, Россия и Таджикистан.

В Киргизии мощность Кадамджайского сурьмяного комбината в последнее время снизилась до 1,5 тыс. т, что связано с истощением сырьевой базы. Продукцию комбината экспортируют в США (около 50%) и в страны СНГ – Россию, Беларусь и Украину. В Таджикистане действует предприятие «Анзоб», которое обрабатывает Джиджикрутское месторождение. Содержание су-

рьюмы в ртутно-сурьмяном концентрате 40–60%, ртути – до 1%. Проектная мощность предприятия – 700 тыс. т руды в год, фактическая – 350 тыс. т.

Таблица 3

Объемы мирового производства сурьмы и ее запасы (в тоннах)

Страна	Объем производства (2014 г.)	Резерв сырья
Китай	125 000	950 000
Бирма	9 000	н/д
Россия	7 000	350 000
Боливия	5 000	310 000
Таджикистан	4 700	50 000
Другие страны	8 300	177 000
Суммарный объем	159 000	1 837 000

Металлическую сурьму производят также на заводах США, Великобритании, Франции, Бельгии, Польши, Испании и Японии. Причем во всех промышленно развитых странах мира налажено производство вторичной сурьмы из сурьмянистого свинца, большую часть которого составляет лом аккумуляторных батарей.

В России действуют предприятия-производители как сурьмяного концентрата, так и металлической сурьмы. ЗАО «Сарылах-Сурьма» (Республика Саха) производит 16–22 тыс. т сурьмяного флотоконцентрата. Проектная мощность металлургического производства по выпуску триоксида сурьмы более 2 тыс. т, достигнутая текущая в 2012 г. – 4,9 тыс. т. Научно-производственный центр «Электрум» (г. Новосибирск) перерабатывает сурьмянистые концентраты ряда российских предприятий с полным извлечением цветных и благородных металлов. Потребителями продукции являются производственные предприятия России и зарубежья. Современное годовое потребление сурьмы в России составляет 5–7 тыс. т, тогда как к 2025 г. прогнозируют рост до 15–20 тыс. т.

Добавки сурьмы снижают электрохимическую коррозию свинца. Применение свинцово – сурьмянистого сплава позволяет получать тонкие и достаточно прочные отливки решеток высокого качества, что обеспечивает небольшие габариты аккумуляторных батарей. Использование сурьмы в аккумуляторных батареях постепенно уменьшается за счет применения свинцово-кальциевых сплавов. В связи с появлением новых областей применения сурьмы потребность в ней неуклонно возрастает.

Значительное количество металлической сурьмы (6–10% общего производства) используют для получения подшипниковых сплавов (баббитов) на свинцовой или оловянной основе, содержащих 3–15% Sb. В связи с развитием полупроводниковой техники все большее значение приобретает использование металлической сурьмы для получения интерметаллидов с индием, галлием и алюминием, обладающих полупроводниковыми свойствами.

В настоящее время основным промышленным продуктом в производстве сурьмы является ее оксид, который можно производить как из руды, так и из металла. Значительное количество оксида сурьмы используют в качестве наполнителя жаростойких пластмасс и различного рода антипиренов, для приготовления красок (белила, неаполитанская желтая, сурьмяная киноварь), стекол с малым коэффициентом преломления. Потребление сурьмяных продуктов не только значительно возросло, но и изменило структуру, которая выглядит следующим образом: защитные покрытия и пропитка – 60%, аккумуляторные батареи – 20%, химическая продукция – 10%, керамическое и стекольное производство – 4%, прочее – 6%.

Магний. Мировым лидером по производству магния [16] является Китай (75%), далее следуют Россия (9%), США (7%), Израиль (3%), Казахстан (2%), Бразилия (2%), Украина, Сербия, Малайзия и Южная Корея (1%). Мощности по производству вторичного магния оценены более чем в 200 тыс. т в год, из которых около 40% сосредоточены в США.

Из произведенных в 2012 г. 1,1 млн т магния в Китае использовано 33 %, Северной Америке – 23 %, Европе – 18 %, а в России и Японии – по 6 %. Однако уже в 2017 г. Китай довел собственное производство этого металла до 1,022 млн т. Структура потребления магния включает: литье под

давлением – 33%, алюминиевые сплавы – 33%, производство титана – 11%, десульфуризация стали – 11%, ковкий высокопрочный чугун – 6% и прочее – 6%.

В 2018 г. Соликамский магниевый завод отгрузил потребителям 15,75 тыс. т магния и сплавов. ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» выпускает магний марок МГ-90 (99,90% Mg), МГ-95, сплавы AZ91D, AZ91NP, AM50A, AM60B, EN-MB, а также AS21, AS41, EN-MBAAl₂Si, EN-MBAAl₄Si. Предприятие проводит работы по исследованию свойств деформируемых жаропрочных сплавов ответственного применения.

В России металлический магний производят методом электролиза расплавленных солей, где базовым сырьевым компонентом является карналлит. Мощности полностью обеспечивают потребности титанового производства и литейных предприятий.

Титан, как один из самых распространенных элементов в земной коре, имеет множество месторождений с ресурсами выше 4 млрд т. К крупнейшим месторождениям относят Лак-Тио (Канада), Теллес (Норвегия), Паньчжихуа (Китай), Ярегское, Кусинское, Медведевское, Копанское, Куранахское и Юго-Восточная Гремяха (Россия), а также многие другие [17]. Балансовые запасы РФ превышают 600 млн т.

Востребованный (3,7 млн т) оксид титана получают из руд по сульфатной или хлорной технологиям. Покрытие потребностей РФ в оксиде титана велось в 2010–2015 гг. за счет его импорта в количестве 65–80 тыс. т в год. С переходом Крыма в состав России импорт сокращен, но возникли проблемы с хранением и утилизацией отходов производства на АО «Крымский титан» (г. Армянск).

Производство металлического титана включает восстановительную плавку руд с выделением чугуна и титанистого шлака, подвергаемого хлорированию с последующим выделением титановой губки путем обработки TiCl₄ металлическим магнием.

В 1992 г. в России было произведено 31 тыс. т губчатого титана, в то время как в Казахстане – 17,0, Японии – 14,6, США – 13,4, Украине – 12,0, Великобритании – 1,8 и Китае – 1,7 тыс. т. В 2018 г. Китай увеличил производство титановой губки до 74,95 тыс. т, при имеющихся мощностях на 135 тыс. т. Также в Китае в 2018 г. произведено 2,8 тыс. т порошка титана, широко используемого в аддитивных технологиях (3D-печать).

ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» до 68% своей продукции экспортирует в США и страны Европы, обеспечивает 35% потребностей компании Boeing, 65% – Airbus Group и 100% – Embraer. Компания производит до 39 тыс. т (2019 г.) титановой продукции, что составляет 25% мирового рынка. Вероятно снижение производства титановой продукции в связи с его заменой на углепластик и сокращением масштабов самолетостроения за рубежом.

Экспорт титановой продукции (прутки, канаты, профиль, секции) из Китая вырос с 1,65 тыс. т в 2009 г. до 4,46 тыс. т в 2013 г. АО «Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат» в 2019 г. увеличил производство губчатого титана на 44% в сравнении с 2018 г. и достиг доли на мировом рынке в 11%.

Выводы. Проведенный анализ показал обеспеченность РФ сырьем по всем рассмотренным цветным металлам. Однако наблюдается существенный диссонанс, связанный с удаленностью наиболее перспективных месторождений от металлургических предприятий. Смещение сырьевой базы в районы Сибири и Дальнего Востока осложняет вскрытие и разработку месторождений, обработку руд с выделением концентратов, требует высоких капитальных вложений на создание инфраструктуры, складирование и хранение вскрышных пород и хвостов обогащения. Затраты на перевозку сырья делают нерентабельной его переработку на предприятиях Урала. Для переработки сырья в регионах его добычи необходимо создание новых металлургических предприятий полного цикла, что связано с возведением инфраструктурных объектов, подготовкой кадров, обеспечением экологической чистоты производств [18].

Развитие металлургии РФ на настоящем этапе происходит за счет обновления оборудования и технологий действующих предприятий. Основные усилия направлены в первую очередь на развитие сырьевой базы и соблюдение экологических требований. Меняющиеся, в связи с отработкой нижних горизонтов месторождений и вовлечением в переработку техногенных и вторичных отходов, состав и структура сырья требуют постоянного научного сопровождения. Большие возможности открывают цифровые технологии, исследования в области материаловедения, химии и физической химии, обеспечивающие повышение извлечения целевых и сопутствующих металлов.

Горно-металлургический комплекс как весьма науко- и капиталоемкая отрасль требует координации исследований и разработок, исключения их повторяемости, создания научного и конструкторского «заделов». Если исследовательская составляющая в какой-то мере координируется советами РАН по металлургии и материаловедению, геологическим наукам, то собственно производство находится в руках предпринимателей. Согласованный учет интересов государства, инвесторов и работников налажен в разрезе профсоюзов, но он не отражает дальних перспектив развития предприятий. Предполагается, что национальные проекты «Наука», «Экология» и «Цифровая экономика» позволят существенно улучшить позиции РФ в мировом валовом продукте.

Создание новых высокотехнологичных металлургических производств, отвечающих по объему производства экономически рентабельному уровню, должно обеспечить потребности РФ на ближнюю и дальнюю (предполагающую опережающее развитие машиностроения) перспективы. Пока низкий уровень развития машиностроения в РФ предопределяет существенное превышение объемов производимых алюминия, меди и никеля над внутренними потребностями.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24093 мк.

Список литературы

1. Леонтьев Л. И., Колпаков С. В., Селиванов Е. Н. Современные проблемы металлургии России и Урала // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2008. № 2. С. 1–6.
2. Романова О. А., Селиванов Е. Н., Коровин Г. Б. Формирование нового технологического облика металлургического комплекса региона. Екатеринбург: Институт экономики УрО РАН, 2014. 234 с.
3. Создавая зеленое будущее: отчет об устойчивом развитии за 2019 год [Электронный ресурс]. – URL: <https://rusal.ru/upload/iblock/d3c/d3c309f8e8fa639ba074024f22abc9e4.pdf> (дата обращения: 22.07.2020).
4. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 11–2016 «Производство алюминия». Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. М.: Бюро НДТ, 2016. 156 с.
5. Обзор основных рынков [Электронный ресурс]. URL: https://www.ugmk.com/analytics/surveys_major_markets (дата обращения: 22.07.2020).
6. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 3–2015 «Производство меди». Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. М.: Бюро НДТ, 2015. 353 с.
7. В РФ растет видимое потребление цинка (обзор рынка) [Электронный ресурс]. URL: <https://www.metalinfo.ru/ru/news/114561> (дата обращения: 22.07.2020).
8. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 13–2016 «Производство свинца, цинка и кадмия». Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. М.: Бюро НДТ, 2016. 263 с.
9. Боярко Г. Ю., Хатьков В. Ю. Мировой рынок олова и современное состояние оловянной промышленности России // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 47–55.
10. Yang C., Tan Q., Zeng X., Zhang Y., Wang Z., Lia J. Measuring the sustainability of tin in China // Science of The Total Environment. 2020. V. 635. P. 1351–1359.
11. Selivanov E. N., Sergeeva S. V. Prospects for the Ferronickel Production Development from the Urals Oxidized Nickel Ores // KnE Materials Science. 2019. V. 5 (1). P. 77–91.
12. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 12–2016 «Производство никеля и кобальта». Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. М.: Бюро НДТ, 2016. 202 с.
13. Селиванов Е. Н., Танутров И. Н., Свиридова М. Н., Сергеева С. В. Применение электропечей постоянного тока для переработки уральской окисленных никелевых руд // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2015. № 3. С. 27–33.
14. Комин М. Ф., Блинова Т. А., Волкова Н. М., Ключарев Д. С. Минерально-сырьевая база сурьмы – проблемы и пути развития // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2011. № 6. С. 19–28.
15. Anderson C. G. The metallurgy of antimony // Chemie der Erde. 2012. V. 72. S. 4. P. 3–8.
16. Попков Д. В., Коцюбинская С. Р., Коцюбинский В. А. Магниева промышленность России и Китая: ретроспективный анализ и стратегия управления // Вопросы управления. 2016. Т. 23. № 5. С. 39–51.
17. Садыгов Г. Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63. № 3–4. С. 178–194.
18. Леонтьев Л. И., Селиванов Е. Н. Состояние и направления развития технологий с целью создания экологически безопасных производств цветной металлургии // Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 70–74.

СТАЛИ ТРАНСПОРТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ, МИКРОЛЕГИРОВАННЫЕ ВАНАДИЕМ И АЗОТОМ

Л. А. Смирнов^{1,2}, А. В. Кушнарев³, А. Б. Добужская¹, А. А. Киричков³, Е. В. Белокурова³
(1 – АО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия, *met@uim-stavan.ru*;
2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия;
3 – АО «ЕВРАЗ НТМК», г. Нижний Тагил, Россия, *Elena.Belokurova@evraz.com*)

Отечественными и зарубежными исследователями установлено, что введение в малых количествах ванадия и азота в низкоуглеродистые стали для строительных конструкций, труб и в среднеуглеродистые машиностроительные стали обеспечивает одновременное повышение прочностных свойств, пластичности, хладостойкости, усталостной прочности [1–7]. Сведения о влиянии ванадия и азота на высокоуглеродистые стали транспортного назначения с перлитной структурой ограничены.

Систематическими работами АО «УИМ» совместно с АО «ЕВРАЗ НТМК» и АО «ЕВРАЗ ЗСМК» начиная с 60-х гг. XX в. накоплен большой опыт по воздействию на структуру и свойства рельсовой и колесной сталей методами микролегирования карбонитридообразующими элементами [8–12]. Освоение производства рельсов из стали с ванадием, титаном и цирконием и опробование применения ниобия выявило, что только микролегирование существенно повышает их эксплуатационную стойкость [10, 11].

Первоначально ванадий в количестве до 0,07% вводили в рельсовую сталь, раскисленную алюминием. Эксплуатационные испытания нетермоупрочненных рельсов показали, что их вертикальный износ в 1,5–2 раза, а боковой в 2–3 раза меньше, чем у рельсов из стали без ванадия. После внедрения в 1966 г. на НТМК объемной закалки рельсов в масле этот эффект был подтвержден на термоупрочненных рельсах [8, 11].

Разработка и внедрение в дальнейшем технологии раскисления стали, обеспечивающей повышение чистоты рельсов по неметаллическим включениям и исключение из состава неметаллических фаз глинозема, привели к замене алюминия на комплексные кремний-кальций-ванадиевые сплавы. Долговечность объемно-термоупрочненных рельсов из стали, раскисленной такими сплавами, выше, чем у рельсов из стали, раскисленной алюминием, в 1,25 раза, а эксплуатационная надежность – в 1,33 раза. Повышение стойкости рельсов достигнуто за счет микролегирования стали ванадием и изменения состава, количества и распределения неметаллических включений [11].

Широкое применение ванадия в колесных марках стали обеспечило повышение износостойкости на 13–17% и увеличение пробега до начала образования усталостных трещин в 1,15 раза [13]. Результатом масштабных исследований стало введение в 1980–1981 гг. в стандарты на рельсы и колеса стали, микролегированной ванадием.

Исследование механизма влияния ванадия на структуру рельсовой стали показало, что ванадий, растворенный в аустените, понижает температуру начала перлитного превращения и повышает дисперсность перлита – уменьшает величину межпластиночного расстояния и колоний перлита [9, 10]. Это в наибольшей степени проявляется в структуре горячекатаных и термоупрочненных с прокатного нагрева рельсов.

При диффузионном распаде аустенита в высокоуглеродистой стали с добавками ванадия и остаточном содержании азота в среднем 0,003–0,004% в конвертерной стали и 0,008–0,009% в электростали, а также при специальном его введении, возможно образование карбонитридов ванадия в переохлажденном аустените до начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, в избыточном феррите и в феррите эвтектоида (перлита) [14]. При отсутствии избыточного феррита в эвтектоидной стали второй стадии не будет. По результатам исследования [9], в горячекатаной рельсовой стали, содержащей 0,03–0,07% ванадия и 0,008% азота, присутствуют частицы V ($C_{0,3}N_{0,7}$), выделившиеся как из аустенита, так и из феррита эвтектоида. Средний размер частиц в нетермоупрочненных рельсах 20 нм. При содержании в стали 0,07% ванадия объемная доля карбонитридов после прокатки со-

ставляла 0,10%, расстояние между ними 480 нм. Нагрев до 850 °С, для последующего ускоренного охлаждения, приводит к растворению некоторого количества карбонитридов и укрупнению нерастворившихся частиц: после охлаждения и отпуска объемная доля карбонитридов уменьшается до 0,07%, расстояние между частицами увеличивается до 820 нм, средний размер частиц 30 нм.

Выделения карбонитридов ванадия являются препятствиями для роста зерна аустенита в интервале температур деформации и при повторном нагреве перед термообработкой; измельчение зерна аустенита приводит к уменьшению величины колоний перлита.

При исследовании структуры колесной стали, микролегированной ванадием и азотом (или без специального введения азота), получены аналогичные результаты [13, 15–20].

Для сдерживания роста зерна при горячей деформации и повторном нагреве карбонитриды должны иметь достаточно высокую температуру растворения в аустените. Благодаря более низкой растворимости в аустените нитридов ванадия, чем карбидов, предпочтительно выделение в стали нитридов или карбонитридов с высокой долей азота [1, 2, 16, 19]. Кроме того, ввиду большего сродства ванадия к азоту нитриды ванадия выделяются кинетически быстрее, чем его карбиды. Это значит, что азот в большей степени определяет движущую силу выделения $V(C, N)$; увеличение содержания азота повышает интенсивность зародышеобразования [2].

Таким образом, азот является важным микролегирующим элементом и в высокоуглеродистой стали с ванадием. Расчет растворимости карбонитридов ванадия в рельсовой стали [21] показал, что при низком содержании ванадия (0,02%) и азота (0,004%) они не выделяются при температуре выше 870 °С. Вследствие этого формируется крупное зерно аустенита не только после прокатки, но и при нагреве под закалку. При увеличении содержания ванадия до 0,08% и азота до 0,008–0,016% карбонитриды ванадия устойчивы до температуры 1000 °С, что позволяет контролировать размер зерна аустенита.

В низкоуглеродистых сталях измельчение ферритного зерна связывают также с внутризеренным зарождением феррита на частицах карбонитридов ванадия, выделившихся перед полиморфным превращением [2]. В высокоуглеродистых сталях, в связи с особенностями механизма перлитного превращения, влияние внутризеренного зарождения феррита на дисперсность перлитных колоний более сложное [19]. Зарождение феррита (ферритной пластинки) на карбонитридной частице, обогащение вследствие этого приграничных участков аустенита углеродом и образование затем цементитной пластинки, следующее за этим понижение содержания углерода в аустените и образование ферритной пластинки и т. д. приводит к формированию перлитной колонии. Чем больше частиц карбонитридов в аустенитном зерне, тем больше образуется перлитных колоний, которые растут до соприкосновения друг с другом, и тем они будут мельче. С другой стороны, наличие карбонитридных частиц в аустените приводит к повышению температуры начала перлитного превращения (уменьшению степени переохлаждения аустенита) и протеканию его при большей подвижности углерода, что создает возможность получения более крупных колоний перлита. По мнению авторов работы [19], условием формирования дисперсных колоний перлита является такое сочетание содержания ванадия в аустените и карбонитридной фазе, при котором обеспечена стабилизация более мелкого аустенитного зерна, внутризеренное выделение феррита на частицах карбонитридов, а содержания ванадия в твердом растворе достаточно для увеличения степени переохлаждения аустенита.

Помимо уменьшения межпластиночного расстояния перлита, величины зерна аустенита и колоний перлита, ванадий уменьшает количество цементита в заэвтектоидной стали и возможность его выделения в виде сетки, связывая углерод и азот, снижая их количество в твердом растворе и сдвигая точку эвтектоидного распада в сторону большего содержания углерода в стали [22, 23].

Микролегирование ванадием повышает прочностные свойства рельсовой и колесной стали, в основном за счет уменьшения величины межпластиночного расстояния перлита и, в меньшей степени, дисперсионного упрочнения ферритных пластинок в перлите и избыточного феррита [9–11, 13, 15–18]. Добавки ванадия повышают предел прочности горячекатаных рельсов на 5–7%, а термоупрочненных – на 3–5%. Предел прочности термоупрочненной колесной стали при введении в нее до 0,05% ванадия повышается на 30–40 Н/мм²; при введении 0,08–0,15% ванадия – на 70–100 Н/мм².

Эффективность микролегирования высокоуглеродистой стали ванадием и азотом для уменьшения величины зерна аустенита и колоний перлита и повышения ударной вязкости и пластичности показана в ряде работ [11, 13, 15, 16, 24, 25]. В связи с климатическими особенностями

России ударная вязкость является важной характеристикой высокоуглеродистых сталей транспортного назначения. По данным служб пути, на дорогах, расположенных в районах с суровыми климатическими условиями, одиночные изъятия рельсов по дефектам зимой в 2,0–2,5 раза больше, чем летом. Низкие температуры особенно неблагоприятно сказываются на развитии усталостных трещин в головке рельсов, а также на пластичности и вязкости, в результате чего возможно хрупкое разрушение рельса. Одним из путей предотвращения внезапных хрупких разрушений при образовании и развитии усталостных трещин в рельсах является обеспечение необходимого уровня ударной вязкости [16, 26].

Испытания на экспериментальном кольце ВНИИЖТ двух партий объемно-упрочненных рельсов из стали с ванадием с ударной вязкостью 10 и 30 Дж/см² выявили преимущества металла, имеющего большие значения этого показателя [26]. Начало повреждаемости внутренними продольными трещинами рельсов с низкой ударной вязкостью – 284 млн т груза, с высокой ударной вязкостью – 631 млн т; к окончанию испытаний насчитывалось 39 и 7 трещин соответственно. Вязкость разрушения K_{Ic} , определенная по результатам усталостных испытаний, у рельсов из стали с низкой ударной вязкостью колебалась от 29,7 до 35,1 МПа√м (среднее значение 31,8 МПа√м), у рельсов из стали с высокой ударной вязкостью – от 33,3 до 39,8 МПа√м (среднее значение 37,1 МПа√м), т.е. на 16,7% выше.

Российскими предприятиями – производителями рельсов накоплен значительный опыт применения стали, микролегированной ванадием и азотом, для рельсов специального назначения: низкотемпературной надежности для районов с низкими климатическими температурами, а также повышенной износостойкости и контактной выносливости для участков пути с повышенными нагрузками. Марки стали с ванадием и азотом введены в российский стандарт на железнодорожные рельсы [27]. Рельсы низкотемпературной надежности, термоупрочненные с повторного нагрева, должны иметь ударную вязкость при температуре –60 °С не менее 25 Дж/см², а термоупрочненные с прокатного нагрева – 15 Дж/см². Рельсы повышенной износостойкости и контактной выносливости изготавливают из заэвтектоидной стали, которая без введения в нее ванадия и азота не будет иметь необходимую ударную вязкость при комнатной температуре (15 Дж/см²) и пластичность.

На НТМК рельсы низкотемпературной надежности, подвергнутые объемному охлаждению в масле с повторного нагрева, производили из конвертерной стали, содержащей ~0,07% ванадия и ~0,011% азота [28]; ванадий и азот вводили в сталь в составе азотированного феррованадия. Средние за год значения ударной вязкости при –60 °С составляли 35 Дж/см².

Исследованиями ЗСМК показано, что объемно-охлажденные с повторного нагрева в масле рельсы из мартеновской стали или электростали с содержанием ванадия и азота 0,05–0,07% и 0,009–0,012% соответственно имеют уровень ударной вязкости при температуре +20 °С и –60 °С в среднем на 6–7 Дж/см² выше, чем содержащие 0,03–0,06% ванадия с остаточным содержанием азота [22]. Это обусловлено более мелким зерном аустенита: 9–12 баллов против 8–9 баллов по шкале ГОСТ 5639. Установлено, что гарантированное получение ударной вязкости при температуре –60 °С не менее 25 Дж/см² обеспечивается при содержании ванадия 0,07–0,08% и азота 0,010–0,020%. При производстве стали для рельсов низкотемпературной надежности, так же как на НТМК, применяют азотированный феррованадий. Опробовано использование сплава Нитрован [29]. При одинаковом содержании ванадия в стали, легированной азотированным феррованадием и Нитрованом (0,06–0,07%), и небольшой разнице в содержании азота (0,010–0,012% по базовой технологии и 0,010–0,016% – опытной) средние значения механических свойств термообработанных рельсов находятся на одном уровне. Однако, если при базовой технологии имели место случаи получения ударной вязкости ниже требуемых стандартом 25 Дж/см² при температуре –60 °С (вплоть до 16 Дж/см²), то при опытной технологии наименьшее значение ударной вязкости при этой температуре составляло 27 Дж/см².

Разработана технология производства объемно-упрочненных в масле рельсов повышенной износостойкости из стали с содержанием углерода до 0,90%, микролегированной 0,09–0,11% ванадия и 0,014–0,017% азота [22]. Уровень ударной вязкости при комнатной температуре достигал 38 Дж/см².

Статистическая обработка массива данных о свойствах и химическом составе объемно-упрочненных в масле рельсов из электростали и конвертерной стали подтвердила положительное воздействие ванадия и азота на относительное сужение и ударную вязкость при температурах

+20 °С и –60 °С [30]. Согласно полученным результатам, в рельсах низкотемпературной надежности для получения ударной вязкости при температуре –60 °С не ниже 25 Дж/см² содержание ванадия должно быть не менее 0,07% при содержании азота не менее 0,01%. Рекомендовано содержание углерода в стали не более 0,75%, марганца – 0,85–1,05%, кремния – 0,30–0,45%.

Исследовано влияние на структуру и механические свойства рельсов микролегирования ванадием и азотом стали с более высоким содержанием углерода, чем в обычно применяемой для рельсов низкотемпературной надежности (табл. 1–3).

Таблица 1

Химический состав стали опытных плавок (по ковшевой пробе)

Вариант*	Массовая доля элементов, %											ppm H
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	V	[N]	
1	0,77	0,92– 0,93	0,38– 0,43	0,014	0,007– 0,09	0,019– 0,021	0,125– 0,135	0,015– 0,018	0,004	0,084– 0,092	0,0090– 0,0120	1,3–1,5
2	0,79– 0,82	0,88– 0,90	0,40– 0,41	0,005– 0,014	0,007	0,020– 0,061	0,129– 0,133	0,005– 0,015	0,004	0,069– 0,074	0,0094– 0,0110	1,3–1,5
3	0,76– 0,78	0,83– 0,86	0,47	0,011– 0,013	0,007	0,017– 0,026	0,128– 0,132	0,015– 0,025	0,004	0,064– 0,067	0,0098– 0,0110	1,1–1,5
Рельсы общего назначения, среднее значение за год	0,77	0,90	0,36	0,013	0,009	0,025	0,047	0,010	0,004	0,043	0,0033	1,25
Рельсы низкотемпературной надежности, среднее значение за год	0,74	0,96	0,38	0,011	0,010	0,026	0,175	0,008	0,004	0,069	0,0094– 0,0107	1,5

*По три опытных плавки.

Продувку металла на установке «печь-ковш» осуществляли газообразным азотом, в процессе вакуумирования в качестве транспортирующего газа использовали азот. Для варианта 1 на вакууматоре производили корректировку содержания ванадия и азота путем введения азотированного феррованадия. Опытные рельсы из ванадий- и азотсодержащей стали (0,064–0,092% ванадия и 0,0090–0,0120% азота) отличаются от рельсов общего назначения текущего производства и от рельсов низкотемпературной надежности более высокими прочностными свойствами; их пластические свойства выше, чем у рельсов общего назначения. По ударной вязкости опытные рельсы удовлетворяют требованиям к рельсам низкотемпературной надежности (КСУ⁻⁶⁰ не менее 25 Дж/см²).

Таблица 2

Механические свойства термоупрочненных опытных рельсов, средние значения

Вариант	σ_r , Н/мм ²	σ_b , Н/мм ²	δ , %	Ψ , %	КСУ ⁺²⁰ , Дж/см ²	КСУ ⁻⁶⁰ , Дж/см ²	Твердость на поверхности катания головки
1	952	1309	14,4	37,4	33,3	30,6	371
2	970	1331	14,6	38,0	31,9	31,2	376
3	962	1304	15,0	36,5	31,2	30,3	374
Рельсы общего назначения, среднее значение за год	929	1284	12,4	32,7	32,2	не определяют	365
Рельсы низкотемпературной надежности, среднее значение за год	900	1238	11,3	40,0	–	31,1	363

Вследствие выделения наноразмерных частиц карбонитридов ванадия, в опытных рельсах величина колоний перлита меньше, чем в рельсах текущего производства (табл. 3). Межпластиночное расстояние перлита в опытном металле меньше и не превышает 100 нм.

Параметры микроструктуры опытных рельсов, средние значения, мкм

Вариант	Состояние	Величина колоний перлита	Межпластиночное расстояние
1	После прокатки	25,6	не оценивали
2		25,0	не оценивали
Текущее производство		30,6	не оценивали
1	Термоупрочненные	5,4	0,09
2		5,5	0,10
Текущее производство		6,4	0,13

Для оценки эффективности легирования рельсовой стали азотом в работе [31] провели сравнение трещиностойкости (K_{Ic}) полнопрофильных проб от рельсов из стали, микролегированной азотом, и стали стандартного производства. Рельсы из стали, микролегированной азотом, существенно (в среднем на 11,7%) превосходили по трещиностойкости рельсы стандартного производства: для рельсов из азотированной стали среднее значение $K_{Ic} = 48,3 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$, для рельсов из стали без азотирования $K_{Ic} = 41,3 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ (рис. 1).

Микролегирование ванадием и азотом рассматривается в качестве одного из путей повышения эксплуатационных характеристик колесных сталей с перлитной структурой [17–19]. При этом достигнуто упрочнение стали, улучшение ее пластичности и вязкости. Микролегированная сталь имеет более дисперсную дендритную структуру [18]. Введение в сталь ванадия и азота позволило получить механические характеристики литых колес, близкие по уровню к характеристикам цельнокатаных колес. Отмечается повышение теплостойкости и твердости колес, что обеспечило на 35% более высокую износостойкость стали 50АФЛ при сухом трении скольжения и меньшую скорость износа колеса. Оптимальным считается введение ванадия в количестве 0,08%.

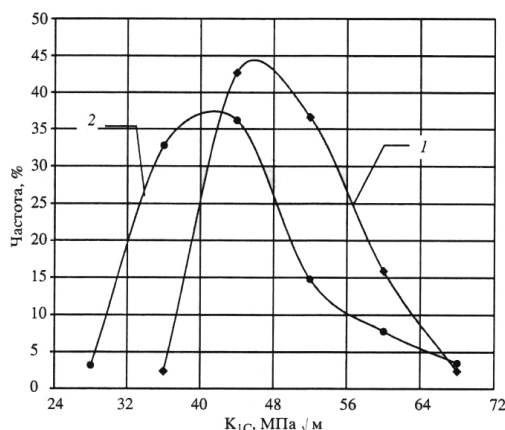


Рис. 1. Распределение вязкости разрушения K_{Ic} рельсов из сталей, микролегированных ванадием и азотом (1), и неазотированных сталей (2) [31]

Применение для колес азотированной стали с алюминием обеспечивает выделение дисперсных нитридов алюминия в количестве, необходимом для регулирования размера зерна и повышения дисперсности структуры [16, 20]. При содержании в стали 0,008–0,014% азота и 0,018–0,028% алюминия на 25–30% повышен уровень механических свойств колес (твердости, пластичности и ударной вязкости) [20]. Для предотвращения выделения азота при затвердевании колесной стали и образования газовых пор и пузырей рекомендовано вводить в сталь не более 0,008–0,010% азота.

Таким образом, микролегирование ванадием и азотом позволяет получить наноструктурированную высокоуглеродистую сталь перлитного класса, обладающую повышенной хладостойкостью, трещиностойкостью и прочностью, что обеспечивает улучшение служебных характеристик изделий.

Сведений о применении стали транспортного назначения с ванадием и азотом за рубежом мало. В значительной степени это связано с более мягкими климатическими условиями эксплуатации рельсов и колес и отсутствием требований по ударной вязкости.

В Tata Steel (Франция) в сталь вводят ванадий и азот с регулированием соотношения их количеств [23]. Известен патент компании Nippon Steel and Sumitomo Metal Corporation на рельс из стали, содержащей от 0,01 до 0,20 масс. % ванадия и от 0,004 до 0,020 масс. % азота [32]. В структуре головки рельса на глубине до 25 мм на 1,0 мкм² обеспечивается наличие 50–500 карбонитридов ванадия, имеющих средний размер 5–20 нм. Отношение количества атомов углерода в карбонитридах ванадия к количеству атомов азота составляет не более 0,70. В качестве преимуществ заявляемого рельса отмечается высокое сопротивление износу и внутренним усталостным повреждениям.

В Евронормах DIN 13674-1:2017 (EN 13674-1:2011+A1:2017) в стали марки R320Cg для термоупрочненных рельсов допускается содержание не более 0,20% ванадия при содержании не более 0,010% азота [33]. В остальных марках стали содержание ванадия не превышает 0,030%, а азота – 0,010%. В американском руководстве по железнодорожной технике AREMA-2017 в химическом составе углеродистой и низколегированной рельсовой стали допускается содержание не более 0,10% ванадия, содержание азота не оговаривается [34].

К настоящему времени возможности дальнейшего улучшения эксплуатационных характеристик термоупрочненных рельсов из обычно применяемой стали перлитного класса в значительной степени ограничены специфическими особенностями ее структуры, которая может обеспечить довольно высокую прочность при ограниченном уровне пластичности и вязкости. В связи с этим УИМ и НТМК провели исследования по разработке среднеуглеродистых сталей с бейнитной и мартенситной структурой, пригодных для рельсов, эксплуатируемых в условиях высоких нагрузок, сложного плана пути и низких климатических температур.

Разработана сталь бейнитного класса 35X1Г2СНАФ, из которой произведены опытные рельсы [35]. Количество ванадия и азота в опытном металле составляло 0,12–0,13% и 0,013–0,017% соответственно. По данным электронно-микроскопического исследования структура рельсов после прокатки состояла из нижнего бейнита, мартенсита и остаточного аустенита. Нижний бейнит представляет собой ферритные пластины (рейки) двух видов: внутри одних распределены одинаково ориентированные выделения карбидов (цементита); внутри других пластин цементитные выделения не видны. В ферритных пластинах обнаружены также наноразмерные частицы карбонитридов ванадия. После отпуска при температуре 300 °С в микроструктуре присутствовали бейнит с участками отпущенного мартенсита. Комплекс механических свойств стали с подобной структурой определяется величиной пластин феррита (зависящей от величины зерна аустенита), высокой плотностью дислокаций (результат сдвига при бейнитном и мартенситном превращении) и твердорастворным упрочнением ферритной матрицы легирующими элементами [14]. Образование дисперсных карбонитридов ванадия обеспечивает получение мелкого зерна аустенита и затем образование тонких пластин феррита, способствуя повышению уровня пластических свойств и ударной вязкости; выделение наноразмерных частиц в бейнитном феррите повышает прочность стали вследствие дисперсионного твердения.

В результате опытные рельсы обладают сочетанием высоких значений прочности, твердости, пластичности и ударной вязкости (табл. 4).

Таблица 4

Механические свойства опытных рельсов из стали 35X1Г2СНАФ

Термообработка (отпуск)	σ_r , Н/мм ²	σ_b , Н/мм ²	δ , %	Ψ , %	KCU ^{+20°C} , Дж/см ²	KCU ^{-60°C} , Дж/см ²	Твердость на поверхности катания головки
Без отпуска	1154–1213	1362–1390	13–15	44–57	53–82	30–41	415
300°C, 1 ч	1247–1288	1462–1509	16	43	56–76	33–41	426
Текущее производство, средние значения	907	1289	11,4	32,3	28,8	–	363

По величине ударной вязкости они удовлетворяют требованиям к рельсам низкотемпературной надежности. Испытания проб рельсов на циклический изгиб на гидропульсаторе показали, что они имеют достаточно высокий предел выносливости при вероятности разрушения 50% на базе 2 млн циклов: 61,5 тс (без отпуска) и 59,0 тс (после отпуска) при норме безопасности

54,0 тс. Полученный комплекс свойств позволит увеличить стойкость рельсов при эксплуатации в условиях повышенных нагрузок, в кривых малого радиуса, при низких климатических температурах и в случае опасности образования термомеханических повреждений.

Произведены опытные рельсы из стали 35Х2АФ, содержащей 0,12–0,17% ванадия, 0,020–0,032% азота и 0,020–0,023% алюминия, которые после объемной закалки в масле от 900 °С и отпуска при 450 °С имели структуру отпущенного мартенсита [10]. Исследование структуры электронно-микроскопическим методом, а также химический и рентгеноструктурный анализ электролитически экстрагированных карбонитридных осадков показали, что в стали содержатся карбонитриды ванадия, карбиды хрома Cr_7C_3 и нитриды алюминия (рис. 2).

Карбонитриды ванадия обеспечивают дисперсионное упрочнение и, совместно с нитридами алюминия, получение мелкого зерна аустенита. Величина зерна аустенита термоупрочненных рельсов из стали 35Х2АФ соответствовала номеру 11 по ГОСТ 5639, тогда как в рельсах из высокоуглеродистой стали с ванадием наблюдается зерно аустенита номер 7–8, в рельсах из стали с ванадием и азотом – номер 9. Именно присутствие значительного количества дисперсных карбонитридных фаз приводит к получению высокопрочных рельсов с высокой пластичностью и хладостойкостью (табл. 5).

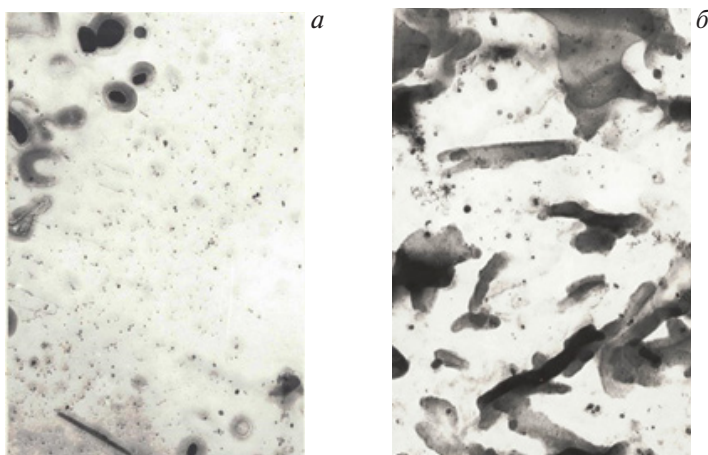


Рис 2. Карбонитриды ванадия в рельсах из стали 35Х2АФ: а – после прокатки; б – после закалки и отпуска; $\times 30\,000$

Таблица 5

Механические свойства опытных рельсов из стали 35Х2АФ

Марка стали	σ_t , Н/мм ²	$\sigma_{0.2}$, Н/мм ²	δ , %	Ψ , %	КСУ, Дж/см ² , при температуре, °С			
					+20	0	–40	–60
35Х2АФ	1400–1600	1600–1760	12–14	45–47	34–46	33–44	32–41	31–35
М76Ф, текущее производство	910	1250	12	35	38	19	14	7

Испытаниями, проведенными во ВНИИЖТ, установлено, что предел контактной выносливости стали 35Х2АФ составлял 1400 Н/мм², что несколько выше, чем у термоупрочненной высокоуглеродистой рельсовой стали со структурой дисперсного пластинчатого перлита, испытанной в тот же период времени, – 1300 Н/мм². Считается, что контактно-усталостная прочность стали определяется количеством, формой и дисперсностью карбидных частиц. В рельсовой стали с увеличением содержания углерода возрастает количество и дисперсность цементита, и вследствие этого повышается контактно-усталостная прочность. В хромованадиевых сталях с азотом высокие значения контактно-усталостной прочности обусловлены наличием большого количества наноразмерных карбонитридных частиц, дисперсность которых больше, чем цементита. Живучесть рельсов из стали 35Х2АФ (число циклов развития трещин, определенное на пробах рельсов при циклическом изгибе) составляет 39 000, тогда как для рельсов из углеродистой стали – 35 000.

Заключение. Микролегирование ванадием и азотом обеспечивает получение наноструктурированных сталей для железнодорожного транспорта, обладающих повышенной хладостойкостью,

трещиностойкостью и усталостной прочностью. Высокоуглеродистая сталь перлитного класса должна содержать 0,07–0,08% ванадия и 0,011–0,015% азота. Введение в среднеуглеродистую сталь 0,12–0,17% ванадия и 0,013–0,017% азота (сталь бейнитного класса) или 0,020–0,032% азота (сталь мартенситного класса) приводит к формированию уникального комплекса свойств: сочетание высокой стойкости к хрупким и усталостным разрушениям с высокой прочностью.

Применение микролегированных ванадием и азотом сталей позволяет получать железнодорожные рельсы и колеса повышенной эксплуатационной стойкости и надежности для эксплуатации в условиях низких климатических температур и повышенных нагрузок.

Влияние малых добавок ванадия и азота на уровень свойств обусловлено образованием дисперсных карбонитридов ванадия и увеличением степени дисперсности микроструктуры: уменьшением величины зерна аустенита, колоний и межпластиночного расстояния перлита в высокоуглеродистой стали, ферритных пластинок в среднеуглеродистой стали.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 16-08-00185 А.

Список литературы

1. Гольдштейн М. И., Гринь А. В., Блюм Э. Э., Панфилова Л. М. Упрочнение конструкционных сталей нитридами. М.: Металлургия. 1970. 224 с.
2. Langneborg R., Hutchinson B., Siweski T., Zajac S. The role of vanadium in microalloyed steels. Sweden, 2014. Swerea KIMAB. 2014. P. 95.
3. Корчинский М. М. Передовые металлические конструкционные материалы и новая роль микролегированных сталей // Сталь. 2005. № 6. С. 124–130.
4. Одесский П. Д., Смирнов Л. А., Паршин В. А., Киричков А. А. Азот как микролегирующий элемент сталей для строительных металлических конструкций // Сталь. 2015. № 5. С. 87–97.
5. Науменко В. В. Микролегирование ванадием и азотом низкоуглеродистых сталей трубного назначения // Бюллетень «Черная металлургия». 2017. № 8. С. 69–74.
6. Панфилова Л. М., Смирнов Л. А. Микролегированные ванадийсодержащие стали для машиностроения // Сталь. 2015. № 15. С. 80–85.
7. Смирнов Л. А., Панфилова Л. М. Наноструктурированные высокопрочные стали, микролегированные ванадием и азотом // Наноматериалы и технологии – VI: сб. тр. конф. Улан-Удэ: БГУ. 2016. С. 83–90.
8. Голиков И. Н., Гольдштейн М. И., Мурзин И. И. Ванадий в стали. М.: Металлургия, 1968. 291 с.
9. Добужская А. Б., Колосова Э. Л., Сырейщикова В. И. Влияние микролегирования карбонитридообразующими элементами на структуру и свойства рельсовой стали // Физика металлов и металловедение. 1990. № 9. С. 123–124.
10. Добужская А. Б. Ванадий в рельсовой и колесной стали // Сб. трудов семинара «Использование ванадия в стали». Екатеринбург: УрО РАН. 2002. С. 287–306.
11. Дерябин А. А., Добужская А. Б. Исследование эффективности процессов раскисления, модифицирования и микролегирования рельсовой стали // Сталь. 2000. № 11. С. 38–43.
12. Михайлец Н. С., Горелкина А. Е., Кошкин В. А. и др. Производство рельсов на Кузнецком металлургическом комбинате. М.: Металлургия. 1964. 223 с.
13. Узлов И. Г., Ларин Т. В. и др. Опробование новых процессов раскисления и микролегирования колесной стали // Производство железнодорожных рельсов и колес: сб. тр. Харьков. 1978. С. 22–26.
14. Гольдштейн М. И., Фарбер В. М. Дисперсионное упрочнение стали. М.: Металлургия. 1979. 208 с.
15. Узлов И. Г., Мирошниченко Н. Г., Староселецкий М. И., Школа В. И. Влияние различных факторов на ударную вязкость цельнокатаных железнодорожных колес // Сталь. 1988. № 10. С. 90–93.
16. Шапошников Н. Г., Кононов А. А., Могутнов Б. М., Филиппов Г. А. и др. Условия эффективного воздействия нитридных и карбонитридных фаз на измельчение структуры конструкционных перлитных сталей // Сталь. 2004. № 7. С. 84–87.
17. Арсенкин А. М., Далматов А. Ю., Демин К. Ю., Демин Ю. С., Яндимиров А. А. Микролегирование колесной стали карбонитридообразующими элементами // Сталь. 2007. № 9. С. 29–30.
18. Шипицын С. Я., Бабаскин Ю. З., Кирчу И. Ф. и др. Микролегированная сталь для железнодорожных колес // Сталь. 2008. № 9. С. 76–79.
19. Бабаскин Ю. З., Шипицын С. Я., Кирчу И. Ф. Конструкционные и специальные стали с нитридной фазой. Киев: Наукова думка, 2005. 371 с.
20. Иванов Б. С., Филиппов Г. А., Демин К. Ю., Московской К. А., Семин А. Е. Модифицирование колесной стали азотом // Сталь. 2007. № 9. С. 22–25.
21. Снитко Ю. П., Введенский А. В., Королев Н. В. Расчет растворимости карбонитридов в рельсовой стали // Сб. докладов матер. рельсовой комиссии. Новокузнецк: Новокузнецкий полиграфкомбинат. 2002. С. 97–104.
22. Ворожищев В. И., Девяткин Ю. Д., Шур Е. А. и др. Качество рельсов из дисперсионно-упрочненной стали // Сталь. 2003. № 8. С. 64–70.
23. Секордель Ф., Жисваль Ж. Новые рельсовые стали TATA STEEL // Инженерные решения. 2012. № 1. С. 7–8.

24. Пат. 2634807. Стальной рельс высокой ударной вязкости и способ его производства / Юань Цзюнь, Цзоу Мин, Го Хуа, Ли Дадун и др. Опубл. 11.04.2017, Бюл. № 20.
25. Пикеринг Ф. Б. Физическое металловедение и разработка сталей. М.: Metallurgia. 1982. 184 с.
26. Рейхарт В. А. Ударная вязкость рельсовой стали // Путь и путевое хозяйство. 2005. № 12. С. 17–18.
27. ГОСТ Р 51685-2013. Рельсы железнодорожные. Общие технические условия.
28. Петренко Ю. П., Скороходов А. А., Белокурова Е. В. Состояние рельсового производства на ОАО «НТМК» в 2008–2009 гг. // Улучшение качества и условий эксплуатации рельсов и рельсовых скреплений: сб. науч. докладов. Екатеринбург: УИМ, 2010. С. 41–54.
29. Юрьев А. Б., Годик Л. А., Козырев Н. А. и др. Использование сплава Нитрован в производстве стали низкотемпературной надежности // Сталь. 2008. № 9. С. 31–33.
30. Дерябин А. А., Горшенин И. Г., Могильный В. В. и др. Оптимизация химического состава стали и технологии для производства рельсов низкотемпературной надежности // Сталь. 2005. № 6. С. 134–136.
31. Рейхарт В. А. О критериях качества железнодорожных рельсов // Влияние свойств металлической матрицы на эксплуатационную стойкость рельсов: сб. науч. тр. Екатеринбург: УИМ, 2006. С. 104–114.
32. Пат. 2666811. Рельс / Уеда Масахуру, Танахаси Такуя, Миядзаки Терухиса. Опубл. 12.09.2018, Бюл. № 26.
33. DIN EN 13674-1:2017-07 EN 13674-1:2011+A1:2017. Железные дороги. Верхнее строение пути. Рельсы. Часть 1: Рельсы Виньоля 46 кг/м и более.
34. AREMA – 2017. Часть 2. Производство рельсов.
35. Кушнарев А. В., Киричков А. А., Добужская А. Б. и др. Разработка состава низколегированной стали и технологии производства из нее рельсов для особо тяжелых условий эксплуатации // Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: тр. конф. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. Т. 2. С. 369–374.

УДК 552.42.14:553.041

РЕСУРСНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ВОССОЗДАНИЯ И РАЗВИТИЯ РОССИЙСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ЛИТИЯ И ОСОБО ЦЕННЫХ РАССЕЯННЫХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ: СОСТОЯНИЕ И ПРИОРИТЕТЫ РЕАЛИЗАЦИИ

Г. Б. Мелентьев
(ОИВТ РАН, г. Москва, Россия, melent_gb@mail.ru)

Роль редких элементов как «витаминов промышленности», по образному определению А. Е. Ферсмана, изменилась со второй половины XX в. к настоящему времени на структурообразующую инновационную, обеспечивающую реализацию мировым сообществом IV промышленно-технологической революции. Уровни потребления и производства этих 35 элементов периодической системы Д. И. Менделеева, включая 15 редкоземельных, превратились в индикаторы экономической и национальной безопасности ведущих промышленно развитых стран и целого ряда развивающихся. Ранее, с учетом состояния мирового редкометалльного рынка, был выполнен предварительный анализ обеспеченности России ресурсами собственно редкометалльного сырья — литиевого, бериллиевого, редкоземельного, ниобиевого (FeNb) и такими особо ценными металлами попутных производств, как Re, In, Hf, Sc [1–3]. Был сделан общий вывод о существенном отставании нашей страны в добыче, производстве и потреблении большинства редких металлов, за исключением ванадия и германия, от ведущих зарубежных стран, сложившемся в результате деструктуризации ситуации в условиях «переходного периода» и утраты государством необходимой координирующей и контролирующей функции в этой стратегически важной отрасли промышленного производства. Попытки компенсации сложившейся ситуации с собственным производством редких металлов их импортом в современной геополитической обстановке представляются очевидными геоэкономическими рисками и требуют решения стратегической задачи импортозамещения.

С этих позиций представляется целесообразным и необходимым продолжить анализ состояния, зарубежных тенденций и российских перспектив как минерало- и рудообразующего лития, так и наиболее востребованных рассеянных редких металлов – микрокомпонентов попутных производств (Cs, Rb, Ge, Ga).

Литий – стратегический компонент новой энергетики: ресурсно-технологические приоритеты.

Литий как компонент ядерного оружия в 50-е годы прошлого столетия, а затем – в обосновании перспектив развития термоядерной энергетики в мирных целях и в настоящее время – в создании современных химических источников тока (ХИТов) и накопителей (аккумуляторов) энергии занял ведущее место среди остальных редких металлов, востребованных военными и гражданскими отраслями промышленности. В связи с открытием, разведкой и подсчетами запасов лития в последние 50–60 лет в десятках крупнейших месторождений мира с запасами от 1,0 до 11 млн т Li_2O в структуре его природных источников произошли серьезные изменения: наряду с рудами редкометалльных гранитных пегматитов со средним содержанием 1,1–3,0% Li_2O (магматогенный источник) в настоящее время за рубежом до 60–70% лития производится за счет эксплуатации обогащенных им рассолов и рапы бессточных соляных озер с содержанием 0,06–0,5% Li_2O (гидротермальный источник).

За рубежом производится и используется полный ассортимент литиевой товарной продукции, как минеральной, так и химической. Из редкометалльного пегматитового сырья получают преобладающие минеральные концентраты сподумена $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, в меньшей степени – петалита $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ и лепидолита $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_5\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{F},\text{OH})$, в минимальном количестве амблигонита LiAlPO_4F . При этом сподумен-литиевый пироксен (5,9–7,9% Li_2O) преимущественно используется в производствах хлорида, фторида, гидроксида, карбоната и других солей лития, петалит-литиевый шпат (3,4–5,5% Li_2O) и амблигонит как фторидный алюмофосфат лития (7,9% Li_2O) – в специальных стекольных и керамических производствах, в том числе непосредственно в виде минеральной шихты, а также в качестве добавок-флюсов в глинозем при выплавке алюминия.

Пегматитовые месторождения лития, эксплуатируемые за рубежом и разведанные в СССР, представлены двумя главными типами, которые различаются морфологически, видами руд, степенью их полиминеральности и промышленной ценностью: комплексным редкометалльным (Li, Cs с Rb, Ta с Nb, Be) и литиевым (Li, Nb-Ta, Be, Sn) [4]. Первый тип представлен крупными единичными полизональными жилами, залегающими в массивных породах, и полиминеральным составом (Берник-Лейк в Канаде, Коктогай в Китае и др.). Второй тип месторождений представлен протяженными (≥ 10 –15 км) жильными полями редкометалльных пегматитов, залегающими в расланцованных породах, и характеризуется значительными превышениями длины жил над их мощностью (> 100 крат), участково-полосчатым внутренним строением и высоким содержанием лития (1,1–3,0% Li_2O), значительно превышающими его содержание в первом типе. Наиболее крупные месторождения литиевых пегматитов эксплуатируются в Австралии (Гринбушес), Китае (Jaijika, Gajika), США (Кингс-Маунтин и Бессемер-Сити в штате Каролина) и др. Крупнейшие поля и жилы литиевых пегматитов выявлены в Афганистане, где отдельные жилы, согласно исследованиям Л. Н. Россовского, прослежены по простирацию на 3 км при мощности до 70 м.

В нашей стране в период 1941–1997 гг. на литий эксплуатировалось единственное Завитинское месторождение литиевых (сподуменовых) пегматитов в В. Забайкалье с исходными содержаниями порядка 0,5–0,6% Li_2O , минимальными сравнительно с другими, более крупными и качественными, разведанными в СССР месторождениями этого типа в Кольском, Восточно-Саянском регионах и в Республике Тыва. Технология обогащения забайкальской литиевой руды включала декрипитацию сподумена при 1100 °С с переводом его в β -модификацию и последующую флотацию. За рубежом после декрипитации используется сернокислотный метод обработки литиевого полупродукта при 250–300 °С, без дополнительного обогащения флотацией, с получением сульфата лития, а затем, после обработки кальцинированной содой – карбоната лития как конечного товарного продукта. Сернокислотная переработка сподуменового сырья, включая богатую руду, применяется в США как превосходящая другие методы и обеспечивающая извлечение 80% лития.

С конца 90-х годов отсутствие собственной литиевой продукции в России из-за закрытия единственного рудника в В. Забайкалье частично компенсируется ее импортом. Прекращение добычи и производства российского сподуменового концентрата в течение 20 лет до сих пор ничем не компенсировано, кроме ограниченного импорта: ни вводом в эксплуатацию новых рудников

на более качественном пегматитовом сырье, с содержаниями лития в два раза превышающими прежние — забайкальские, ни возможностями комплексного использования руд, ни организацией извлечения лития из гидроминеральных источников, представленных давно известными месторождениями Дагестана, Иркутского региона, Республики Коми, Саха-Якутии (геотермы, сопутствующие рассолы нефтегазовых, алмазных месторождений и др.).

Альтернативой закрытию производства сподуменовых концентратов в Забайкалье в новых экономических условиях «переходного периода» может явиться промышленное освоение значительно более крупных и качественных по содержаниям лития и других редкометалльных компонентов пегматитовых месторождений Кольского региона, сосредоточенных в Воронья-Колмозерской зоне, которая в настоящее время представляется наиболее доступной, сравнительно с другими разведанными месторождениями лития, сопоставимыми по запасам [4].

Литиевые пегматиты месторождений Колмозера и Полмостундры, разведанные в 60-е годы прошлого столетия, представлены полями протяженных на 1–1,3 км жильных тел при мощности до 15 м и более, причем запасы колмозерского сырья в три раза превышают полмостундровские. При средних содержаниях в рудах порядка 1% диоксида лития в раздувах жил могут быть выделены богатые блоки с 2,5% и более. Эти месторождения в перспективе представляют собой объекты длительной эксплуатации, ориентированной на выпуск профилирующих сподуменовых концентратов с 4,4–6,0% Li_2O при извлечении до 90%. В интервале между ними по простиранию пояса Воронья-Колмозера локализовано месторождение комплексных редкометалльных (Li-Cs-Ta) пегматитов Васин-Мыльк, представленное тремя жилами протяженностью до 350 м и мощностью от 3 до 14 м. Для главного рудного тела этого месторождения, в отличие от участково-полосчатых структур и текстур колмозерских и полмостундровских жил, характерно зональное внутреннее строение. При этом каждая зона представлена определенным типом сырья, на стадии обогащения которого возможно получение, помимо профилирующих сподуменовых и сопутствующих колумбит-танталитовых и берилловых, также наиболее ценных поллуцитовых, лепидолитовых, амблигонит-монтебразитовых и богатых танталом микролитовых концентратов [4].

Принципиально важной представляется возможность селективной обработки наиболее богатой редкометалльными минералами центральной зоны, содержащей 0,073% Ta_2O_5 , 1,78% Cs_2O , 1,57% Li_2O и 0,064% BeO . Запасы этой богатой руды составляют 20% от общих и включают рудоразборные минералы лития и поллуцит как минерал-концентрат цезия ($\geq 30\%$) и рубидия (1–1,5%) и лепидолит — концентрат Li, Rb, Cs. Селективная добыча особо ценных минералов лития и цезия (с рубидием) ручной выборкой из центральных хон практикуется в крупнейших месторождениях комплексных редкометалльных пегматитов: поллуцита — в Канаде (Берник-Лейк), петалита и лепидолита — в Зимбабве на рудниках противоположных флангов пегматитовой жилы месторождения Бикита и т. д.

Создание в районе Воронья-Колмозера соответствующих передельных производств позволит получать конечную редкометалльную продукцию с высокой добавленной стоимостью и обеспечить потребности России в широком ассортименте стратегически значимых литофильных редких металлов на длительную перспективу. Для создания предприятий в этом районе имеются основные компоненты необходимой инфраструктуры: заезд со стороны Мурманской ж/д через плотину Серебрянской ГЭС, наличие электроэнергии и ЛЭП, местные строительные и гидроресурсы, кадровый потенциал пос. Туманный и т. д. Потребуется строительство местной автодороги, обогатительной фабрики и вахтового поселка. Не исключаются варианты сезонной добычи руды и ее обогащения. Следует также иметь в виду расположение в 50 км к югу от рекомендуемых объектов промышленного освоения крупнейшего в стране Ловозерского редкометалльного месторождения, эксплуатируемого подземным способом АО «Ловозерский ГОК» на Ta, Nb, TR, Ti.

Российский потенциал цезия и рубидия. Цезий и рубидий, подобно литию, «пережили» пик своей востребованности в начале 70-х годов со стороны высокотехнологичных отраслей промышленности, включая принципиально новую энергетику (МГД-генераторы), создание ионных двигателей для космических аппаратов, разработки твердого ракетного топлива и др. Традиционно Cs и Rb используют в качестве катализаторов в органическом и неорганическом синтезе, в нефтяной промышленности, в фотоэлементах; новые перспективные разработки связаны с плазменными технологиями, созданием лазеров, электромагнитного оружия для ОПК, сверхпроводников и прецизионных композитных сплавов и т. д. Мировой спрос на цезиевые соли в середине 90-х годов не превышал 90–100 т при ведущей роли среди потребителей Японии — 20–30 т.

За рубежом, помимо переработки поллуцита $Cs(Na)AlSiO_6$ (30–32% Cs_2O , 1–1,5% Rb_2O), цезий и рубидий извлекают попутно при переработке литиевых минеральных концентратов, среди которых объемами выделяется сподумен, а повышенными содержаниями – лепидолит.

В СССР в конце 80-х годов производство и потребление солей цезия оценивалось в 26 т. Основным сырьем служили поллуцитовые концентраты из редкометалльных гранитных пегматитов В. Казахстана, выпускавшиеся Белогорским ГОКом, специализированным на тантал. В 60–70-х годах наша страна испытала рубидиево-цезиевый «бум» в связи со спонтанным ростом потребления цезия и рубидия вышеуказанными отраслями промышленности. Мингео СССР оперативно были организованы поиски и разведка поллуцитового сырья, в основном в В. Саяне (Иркутской обл.), где уже были выявлены крупные месторождения литиевых пегматитов. До проведения специализированных НИР со стороны ИМГРЭ эти пегматиты оценивали как «альбит-сподуменовый тип», бесперспективный на цезий. Однако обнаружение поллуцита в жиле-апофизе Урикского поля литиевых пегматитов, максимально удаленной от источника редкометалльных пегматитовых инъекций и залегающей в массивных ортоамфиболитах (в отличие от преобладающей жильной массы в рассланцованных породах), радикально изменило сложившееся мнение [5]. В пределах другого, наиболее крупного Гольцово-Тагнинского поля редкометалльных пегматитов в подобной обстановке геологами Иркутского геолуправления и минералогами ИМГРЭ были выявлены запасы цезия в составе поллуцита и сопутствующего тантала. Эти открытия позволили переоценить перспективность определенных флангов рассматриваемых пегматитовых полей в качестве комплексных редкометалльных (Ta-Cs-Li-x), а не исключительно литиевых руд.

В дальнейшем инициативные минералого-геохимические исследования различных типов редкометалльных пегматитов Приморья, Средней Азии, включая Узбекистан и Памир, а также В. Казахстан (ПГО «Востказгеология» и Белогорский ГОК), позволили обнаружить поллуцит в различных, в том числе новых, типах редкометалльных пегматитов и тем самым разработать систематику его поисково-оценочных критериев, использованную, в частности, при проведении ГРР с подсчетом запасов на Юбилейном месторождении комплексных редкометалльных пегматитов, выявлении и отработке жилы-апофизы с рудоразборным поллуцитом на Белогорском месторождении Li-Be-Ta-пегматитов, которые эксплуатировались исключительно на тантал, но послужили источником поллуцитового концентрата.

В настоящее время наша страна располагает разведанными ресурсами цезия в двух месторождениях редкометалльных пегматитов: первое – Васин-Мыльк в Кольском регионе, представлено «классической» полизональной жилой с 2 тыс. т Cs_2O при среднем содержании 0,42%, и второе – Гольцово-Тагнинское в Восточно-Саянском регионе, представлено сопряженными жильными сериями литиевых комплексных редкометалльных пегматитов с 50 тыс. т Cs_2O при содержании 0,12% [6]. Месторождение Васин-Мыльк при меньших ресурсах, но более высоких содержаниях цезия выгодно отличается от труднодоступных труднообогатимых гольцово-тагнинских руд логистической доступностью и обогатимостью при прогнозируемых сроках эксплуатации ≥ 10 лет. За этот период было выработано третье месторождение (в СССР) поллуцитсодержащих танталовых руд в В. Казахстане – Юбилейное.

В начале 90-х годов выпуск и потребление цезия снизили до 16 т. В условиях «переходного периода» полностью прекратилась переработка отечественных поллуцитовых концентратов, замененных импортом из Канады – 500 т/год. В начале 2000-х годов, за счет созданной в ИХТРЭМС КНЦ РАН технологии, в щелочном цехе ООО «Севредмет» (ныне Ловозерский ГОК) на опытно-промышленной установке переработан канадский поллуцит и накоплено 2 т цезия, которые предлагали потребителям по 5 долл./кг. Из канадского поллуцита извлекли также рубидий (от 0,8–0,2% Rb_2O в концентрате). Примечательно, что в это же время на Волховском заводе по технологии ИХТРЭМС КНЦ РАН была произведена опытная партия карбоната рубидия (4 т) в качестве попутного компонента глубокой переработки хибинского нефелинового концентрата (0,01% Rb_2O). В настоящее время Li, Rb, Cs из отечественного сырья, несмотря на наличие утвержденных запасов, не производят.

Установленная ранее прямая зависимость содержаний в редкометалльных пегматитах рассеянных цезия и рубидия от степени концентрации рудообразующего лития, а также практика их попутного извлечения при переработке литиевых минеральных концентратов ориентируют на оценку этих возможностей при воссоздании отечественных производств на базе крупных,

разведанных в СССР и не освоенных в течении 50–60 лет месторождений сподуменовых руд, соответствующих мировым стандартам в Кольском регионе, в В. Саяне (Гольцово-Тагнинское, Урикское и др.) и Тыве (Тастыгское). Однако крупнейшие зарубежные месторождения редкометалльных пегматитов обладают несоизмеримо более богатыми запасами цезия и рубидия, связанными с поллуцитом: ≥ 50 тыс. т в Биките (Зимбабве) и Карибиде (Намибия) и более 50% мировых – в Берник-Лейк (Канада) при содержаниях в поллуцитовых концентратах 20–28% Cs_2O и 1–1,5% Rb_2O . Очевидна актуальность продолжения и целевого развития ГРП в России в целях выявления новых запасов рубидиево-цезиевого сырья, которому прогнозируется спонтанный рост спроса со стороны ОПК для обеспечения плазменной энергетики и аэрокосмической техники. С этих позиций как в нашей стране, так и за рубежом необходимо организовать широкие поиски и ревизию на цезий с рубидием всех ранее известных, но недооцененных на глубину рудопроявлений литиевых и прежде всего лепидолит- и рубеллитсодержащих пегматитов. Поллуцитсодержащие жилы, в том числе «слепые», т. е. не выходящие на дневную поверхность, жилы могут быть обнаружены как в пределах Воронья-Колмозерского пегматитового пояса, так и в ближнем зарубежье – в Афганистане, сопредельных территориях Памира и других регионах Средней Азии, на флангах и глубоких горизонтах известных и новых полей литиевых пегматитов. Следует иметь в виду, что уникальное месторождение лития, тантала, цезия с рубидием и бериллия Берник-Лейк было обнаружено по кварцевым жилам-апофизам, которые «венчали» полизональное тело комплексных редкометалльных пегматитов, скрытое на дне озера.

Галлий как высокотехнологичный микрокомпонент глиноземно-алюминиевого сырья: российские приоритеты и перспективы. Галлий, несмотря на рассеянное состояние в природном минеральном сырье, как незаменимый и широко востребованный компонент полупроводниковой техники по темпам роста мирового потребления (8,2% в год) с начала 90-х годов опережает большинство редких металлов: спрос на него до середины 2000-х годов, т. е. за 15 лет, увеличился в 4,1 раза. Мировое производство галлия в этот период оценивалось в 80 т/год при потенциальной мощности 184 т.

Особые свойства галлия – низкая температура плавления (38 °С) при отсутствии токсичности, способность образовывать сплавы со многими металлами и металлоидами в широком диапазоне температур (до 600 °С) и технологические возможности перевода из рассеянного состояния в природном и техногенном сырье в товарную металлопродукцию – обусловили широкое его использование в современной полупроводниковой технике: сотовых телефонах, светоизлучающих диодах (СИД) и СД-плеерах. Наибольшее распространение получили полупроводниковые соединения GaAs и InGaAs; GaP и GaAsP; GaN; AlGaIn; GaAlAs и др. Крупным потребителем галлиевой продукции за рубежом является военная техника (радары, беспилотная и др.). Наиболее масштабные проекты осуществляют в энергетике, где для замены традиционных ламп накаливания выпускают полупроводниковые однокристалльные электролампы СИД с питанием от стандартных розеток без преобразования энергии, т. е. от переменного тока (110 или 250 В). Значительные средства в США расходуют на совершенствование и повышение эффективности солнечных батарей, в том числе космических, где использование GaAs достигло 90–95%. Значительное внимание за рубежом уделяют разработкам высокоэффективных телекоммуникационных систем и приборов на основе GaN. В США был продемонстрирован модуль для антибактериальной 95%-й очистки проточной воды с использованием 10 ультрафиолетовых СИДов на алюминиево-галлиевом нитриде AlGaIn. Антибактериальные свойства галлия доказаны в США: несколько меньшая эффективность в сравнении с антибиотиками позволяет надеяться на применение его для лечения хронических легочных заболеваний (туберкулеза и др.).

Структура потребления галлия включает: сотовая телефонная связь – 56%, светодиоды – 17%, накопители информации – 8%, сплавы – 6%, солнечные элементы – 2% и прочие – 11% [6, 7]. Использование галлия в прецизионных направлениях развития высоких технологий и производств новых материалов, включая ОПК, обуславливает значительные колебания уровня мировых цен, спроса и предложения. Галлиевый «бум» 1997–2003 гг. в США обусловил максимально высокие цены на металл чистотой 5N – до 595–640 долл./кг, которые вновь опустились до уровня ≤ 500 долл./кг и начали расти с середины 2000-х годов. Следует заметить, что устойчивость зарубежной сырьевой базы галлия, определяемая в основном возрастающими масштабами добычи и переработки глиноземно-алюминиевого сырья, а также достигнутое количественное превыше-

ние производственных мощностей по галлию над потребностью в нем определяют и относительную ценовую стабильность на мировом рынке.

Максимальное потребление в 168 т было достигнуто Японией (от 53 т в 1990 г.) за счет производства 6% первичного металла, 60% – вторичного (рециклинг) и 34% – импорта. В США потребление галлия достигало максимума в 40 т в начале 2000-х годов. Китай стал лидером в производстве галлия из алюминатных растворов, прежде всего за счет нескольких производителей корпорации China Aluminium Corp. и создания совместных предприятий в составе транснациональных компаний. Суммарно китайские мощности по галлию оценивались Геологической службой США в 59 т, германские – 35 т, казахстанские – 25 т, украинские – 10 т, венгерские и словацкие – по 8 т.

Основными сырьевыми источниками галлия в мире являются цинковые сульфидные руды со средними содержаниями в сфалерите 50 г/т и бокситы, содержащие $\leq 50\text{--}80$ г/т Ga. Извлекаемые мировые запасы галлия в цинковых рудах оцениваются Горным бюро США в 7350 т, а в бокситах – более 1 млн т. Кроме того, значительными ресурсами галлия обладают угольные (до 87,5 т в Китае), железорудные, фосфатные и битуминозные месторождения. Зола углесжигания и отходы фосфорных производств sporadически вовлекались в промышленное использование в качестве источников галлия.

В ОИВТ РАН изучено распределение галлия по блокам и фракциям технологической схемы глубокой переработки углей Экибастуза. Обнаружена концентрация галлия до 60–90 г/т, превышающая в 2–3 раза его содержания в традиционных российских источниках – бокситах и нефелина. Расчетами автора установлена возможность получения из 100 тыс. т золы 15 тыс. т глиноземного продукта стоимостью 135 млн руб. и попутно – 1,5 т галлия. При цене 500 долл./кг стоимость попутного галлия составит 750 тыс. долл., т. е. порядка 20% стоимости глинозема.

Повышенные содержания галлия установлены в редкометалльных рудах щелочных гранитов месторождения Тор-Лейк в Канаде (500 г/т) и Брокмен в Австралии. Запасы галлия в Брокмене оценены в 900 т. Аномально высокая концентрация галлия – 450 г/т в ассоциации с германием – 1,15 кг/т установлена в руде эксплуатируемого галлиево-германиевого месторождения Апекс в штате Юта, США [6].

В СССР в 1990 г. потребляли 24–25 т галлия, преимущественно в военной технике. Жидкий галлий использовали в подземной установке на Кавказе для улавливания космических нейтрино. К середине 90-х годов в новой России потребление галлия резко снизилось из-за конверсии ОПК – до ≤ 4 т, хотя уже в середине 2000-х годов потенциальные мощности предприятий ОК «РУСАЛ» оценивали более чем в 20 т галлия в год. Избыточная часть российского галлия экспортируется.

В России основные запасы галлия (76%) учтены Государственным балансом в редкометалльно-глиноземно-фосфатных (апатито-нефелиновых) рудах Хибинских месторождений, а также в бокситах (16%), остальное – в полиметаллических и свинцово-цинковых рудах. Промышленное извлечение галлия преимущественно осуществляют на глиноземных заводах ОК «РУСАЛ» из двух источников: нефелинового (20–40 г/т Ga) и бокситового (50–80 г/т Ga) сырья. Пикалевское объединение «Глинозем» (Ленинградская обл.) перерабатывает нефелиновые концентраты АО «Апатит» (1 млн т/год) с использованием спекательной технологии с получением профилирующего глинозема, сопутствующих содопродуктов, включая поташ, а также портландцемент, и 9 т Ga в год. АО «Ачинский глиноземный комбинат» (Красноярский край) добывает и перерабатывает на глинозем необогащенные уртиты Кия-Шалтырского месторождения. Содержание галлия в них (21 г/т) в два раза ниже, чем в хибинских нефелиновых концентратах, но масштабы переработки нефелинового сырья в 4,5 раза превышают пикалевские. Тем не менее на комбинате производят всего 1,5 т Ga в год, а на Николаевском глиноземном заводе «РУСАЛ» (Украина), перерабатывающем импортные бокситы, – ≥ 10 т Ga в год. С учетом возможностей увеличения переработки хибинского нефелина и перспективности бокситов Среднего Тимана потенциальные мощности ОК «РУСАЛ» по галлию можно оценить более чем в 30 т.

Спеканию (1250–1300 °С) подвергают шихту-смесь нефелина и известняка (1:3). Спек размалывают и одновременно выщелачивают с использованием алюминатно-содовых растворов с отделением белитовых шламов ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), направляемых на производство цемента. Алюминатные растворы после очистки перерабатывают в двух ветвях – содовой и щелочной, с последующей карбонатизацией. Галлий выделяют из осадка, а соду и поташ – из алюминатного раствора. Из смеси

4 т нефелинового концентрата и 6 т известняка получают 1 т глинозема, 0,72 т соды, 0,32 т поташа и порядка 10 т портландцемента (при добавке 6 т известняка).

Из маточного раствора, обогащенного калием и редкими щелочными металлами, также выделяют галлий и сопутствующие рубидий с цезием в виде сульфатов. Впервые в мире разработанный на Волховском опытном глиноземно-алюминиевом заводе метод глубокой карбонатизации заменен более современным методом цементации галлия на галламе алюминия (Пикалево и Волхов). С использованием технологии ИХТРЭМС КНЦ РАН и Волховского завода из маточного раствора после выделения поташа, обогащенного рубидием (до 80%), показана возможность ежегодно получения до 100 т сульфата рубидия и 2 т сульфата цезия. В начале 90-х годов на Волховском заводе была наработана опытная партия в 4 т товарного рубидиевого продукта, а после выделения рубидия – Rb-Cs-х квасцов.

В период 1976–1978 гг. на Ачинском ГК были проведены работы по изучению распределения широкого круга элементов-примесей, включая галлий и редкие щелочные металлы, в материальном потоке глиноземного производства. Используемое на комбинате нефелиновое сырье сравнительно с хибинскими нефелиновыми концентратами обеднено редкими металлами. Однако объемы их поступления в технологический процесс весьма значительны и составляют несколько тысяч тонн редких (Ga, Rb, Cs, Sr, TR, Sc, Se, V и др.) и цветных (Cr, Ni, Ca, Zn, Pb, Mo и др.) металлов, а также более десяти тысяч тонн фосфора и фтора. Благодаря глубокой деструкции всех исходных минералов, начиная со стадии обжига (1350 °С) известняково-нефелиновой шихты и последующего выщелачивания, в технологическом цикле производства происходит распределение химических компонентов в материальном потоке с накоплением рассеянных Ga, Rb, Cs до промышленно значимых содержаний в остаточных маточных растворах побочного содово-поташного производства и их солевых производных, обогащенных калием. В них установлена преобладающая концентрация галлия (до 0,011–0,023%) и рубидия (0,0136–0,021%), в меньшей степени – церия, что от 5–10 до 40–60 раз превосходит содержание в исходном сырье и поэтому представляет интерес для промышленного извлечения. Рекомендации были реализованы в виде создания опытно-промышленной установки по производству галлия [8].

Для профилирующих алюминатных растворов повышенные концентрации каких-либо микрокомпонентов оказались нехарактерными. Пыли спекания, в меньшей степени – пыли цементных печей и клинкер, сравнительно с исходным сырьем обогащены рубидием в 6–15 раз (до 0,017–0,048%), цезием – в 24 раза (до 0,003%), а галлием – всего в 2 раза (до 0,0046%), при повышенных содержаниях экологически лимитируемых компонентов – P, F, Sr, Rb и др.

Согласно расчетам ВИМИ и ИХТРЭМС КНЦ РАН, в конце 70-х годов себестоимость получения галлия из нефелинового сырья была ниже оптовых цен на 30%, а рубидия – в 10–11 раз. Доля хибинского и кия-шалтырского нефелинового сырья в прогнозируемом производстве галлия в нашей стране в 90-е годы могла достигнуть 50% и сравняться с получением его из бокситов.

По мнению автора, прогнозирование перспектив развития производства галлия как особо ценного рассеянного элемента – спутника алюминия определяется несколькими факторами:

- масштабами добычи и переработки исходного глиноземного сырья – нефелинового и бокситового;
- использованием новейших доступных технологий (НДТ) для эффективного извлечения галлия в ассоциации с другими особо ценными компонентами, учитываемыми Госбалансом запасов;
- минимальными размерами инвестиций в создание новых и развитие действующих производств;
- возможностями объединения «под одной крышей» действующих и новых горно-обогательных и химико-металлургических производств, реализацией таких возможностей интегрирования предприятий, принадлежащих разным владельцам, в горно-химико-металлургические кластеры на принципах частно-государственного партнерства.

С этих позиций представляется целесообразным оценивать очевидные перспективы поэтапной замены хибинским нефелиновым сырьем в Кольском регионе пространственно-разобренного отечественного бокситового как недостаточно качественного. При этом необходимо учитывать перспективы использования для переработки сырья на глинозем менее затратных кислотных методов и НДТ. Избыточная часть нефелиновых концентратов, как и отечественная технология их глубокой переработки с получением широкого комплекса высоколиквидных химических продуктов, не имеющая аналогов за рубежом, в перспективе могли бы стать объектами экспорта.

Рекомендуемая поэтапная переориентация глиноземно-алюминиевых производств с отечественных бокситов на хибинский нефелин с объемами добычи и переработки $\geq 10\text{--}20$ млн т базируется на его практически неисчерпаемых запасах в действующем горнорудном районе с развитой инфраструктурой, технологическим опытом добычи, глубокой переработки и реальными перспективами комплексного использования сырья, включая его редкометалльную часть. С учетом нереализованных в течение многих десятилетий планов корпорации «ФосАгро» создать необходимые производственные мощности по развитию добычи и переработки нефелинового сырья, включая строительство собственных глиноземных заводов в Кольском регионе при наличии в нем Кандалакшского алюминиевого завода «РУСАЛ», становятся очевидными необходимостью и возможностью привлечения для реализации этих планов обеих корпораций. Тем более что сложившиеся в Советском Союзе встречные перевозки нефелина с севера на юг (в Пикалево), а затем – глинозема в обратном направлении в XXI веке представляются анахронизмом. Выход заключается в создании Хибинского редкометалльно-глиноземно-фосфатного кластера на паритетных началах «ФосАгро» и ОК «РУСАЛ» при государственном участии и контроле.

В качестве нового потенциально перспективного и крупномасштабного источника галлия, по мнению автора, следует рассматривать и оценивать с ресурсно-технологических позиций мусковит-гранат-кианитовые месторождения Карелии (Хизоваара и др.) и Кольского региона (Кейвы), которые обнаруживают повышенные концентрации скандия и иттриевоземельных металлов в гранатах. В настоящее время представляется целесообразным оперативно изучить уровни концентрации галлия в указанных минеральных парагенезисах, имея в виду перспективы оценки порообразующего кианита в качестве промышленного источника алюминия, а не только высокоглиноземных огнеупоров. С этих позиций необходимо составление поминеральных балансов распределения галлия не только в кианитовом сырье Северо-Запада России, но и Урала, с одновременной активизацией технологических НИР и НИОКР в направлениях получения профилирующей алюминиевой и сопутствующей редкометалльной продукции из всех разновидностей кианитовых руд.

Германий как высокотехнологичный микрокомпонент сульфидного и угольного сырья: зарубежные и российские приоритеты. Германий относится к числу рассеянных редких металлов, наиболее востребованных мировым сообществом в высокотехнологичных отраслях промышленных производств. Этот металл извлекают из двух видов исходного сырья – полиметаллических руд (Zn, Cu, Pb) и углей при содержаниях $n \cdot 10\text{--}n \cdot 100$ г/т. В промышленных условиях последовательно получают германиевый концентрат, содержащий 5–30% Ge, тетрахлорид германия (GeCl_4), оксид германия (GeO_2), поли- и монокристаллы германия. Эти продукты имеют самостоятельное значение, определяющее структуру производства-потребления и распределение на мировых рынках (табл.).

Таблица

Германиевые продукты и отрасли их потребления [9]

Основное потребляемое соединение германия	Отрасль
Моногерманий, полигерманий	ИК-оптика
GeCl_4	Волоконно-оптические линии связи (ВОЛС)
GeO_2	Катализаторы для производства ПЕТ-пластмасс
GeO_2 , полигерманий	Металлургия (легирующая добавка к Al-Zn-Mg-Cu сплавам)
Моногерманий (Mg_4GeO_6)	Люминофоры
Моногерманий	Электроника, солнечная энергетика (подложки)
Особо чистый моногерманий	Детекторы ядерных излучений
Нелегированный моногерманий	Монохроматоры рентгеновского излучения

С середины XX века мировое производство германия, согласно оценке Геологической службы США (USGS), превышает 65 т/год при 120 тыс. т мировых ресурсов в цинковых рудах и 45 тыс. т в углях. При этом за счет вторичной переработки производство германия составило более 50 т.

Мировое производство германия, за исключением России и Китая, базируется на попутном его извлечении из сульфидных руд и концентратов. В цинковых концентратах содержание герма-

ния варьирует в пределах 80–300 г/т, в медных – 78–80 г/т, в свинцовых – 2–20 г/т. Технология переработки включает обжиг сырья, смешивание продукта обжига с углем и солью и их спекание. В газовой фазе и конденсате концентрируются Ge, Pb, Cd, которые собираются в электростатическом фильтре-осадителе. Прогнозное количество германия в добываемых во всем мире цинковых рудах оценено в 300 т/год. Лидером производства германия на мировом и европейском рынках является транснациональная компания Umicore S.A. (Брюссель) с филиалами, помимо Европы, в Канаде, США (Аляска), Китае. Несмотря на собственное производство германия (от 3 до 30 т/год) США ежегодно импортируют 40–50 т [6].

Китай является единственной страной в мире, извлекающей германий как из сульфидных руд, так и из углей. Наиболее крупными запасами германия в углях обладают месторождения Linsang (пров. Юннань) – 1 тыс. т при содержании 8,5 г/т и два – во Внутренней Монголии: Wulantuga – 1,6 тыс. т (2,4 г/т) и Wumuchag – 4 тыс. т (0,3–0,4 г/т). Китай является лидером в мировом производстве германия.

В России промышленные запасы германия сосредоточены в месторождениях бурых углей Дальнего Востока с запасами 1–2,6 тыс. т при содержаниях 4,5–10 г/т. Из 5 месторождений в настоящее время активно разрабатывается (с 2005 г.) только Павловское со средним содержанием германия 196 г/т. Общая площадь месторождения, расположенного в 30 км от г. Уссурийска и представленного отдельными угленасыщенными участками (мульдами), составляет 500 км². Сортность углей определяется по их зольности и содержаниям в золе германия: 1-й сорт – спецугли при зольности <35% и >720 г/т Ge и 2-й сорт – аргиллиты и углистые алевролиты (зольность >35% и <720 г/т Ge). Продуктивные угольные пласты, кроме германия, имеют повышенные содержания редких земель, а также Be, W, Sb, Mo, V, As, т.е. полезных компонентов, отражающих геохимическую специфику рудных эндогенных формаций Приморья. Наиболее близкими к углям Павловской площади по металлоносности являются угли Нижне-Бикинского месторождения, эксплуатируемые карьером Черемшовый в 15 км от г. Лучегорска, с содержанием 83 г/т Ge [6].

Ранее организация и сочетанное развитие фундаментальных и прикладных исследований проблемы германия и полупроводниковых материалов (конец 40-х – начало 50-х годов XX века) преимущественно были сосредоточены в отраслевом Государственном институте редких металлов («Гиредмет»), а также в ведущих физико-технических институтах Академии наук (г. Москва и С.-Петербург). В 1956 г. в «Журнале физической химии» появились первые публикации о выращивании монокристаллов германия, и одновременно были выращены первые в стране промышленные монокристаллы. Основой для получения чистого поликристаллического германия – исходного продукта для получения монокристаллов методом Чохральского (из расплава) – послужила организация на Медногорском медно-серном комбинате комплексной переработки пылей медеплавильного производства и золы углесжигания [9].

В дальнейшем были выполнены комплексные исследования по оценке возможностей использования в качестве источников германия буроугольного и различного фосфоритового и железорудного сырья. В частности, установлены промышленные содержания германия в бурых углях нескольких месторождений Дальнего Востока, включая разведанный и отработанный в 1966–1998 гг. участок Центральный Новиковского месторождения (юг Сахалина) со средним содержанием 600 г/т в бурых углях и аргиллитах. Этот участок являлся главным промышленным источником сырья в СССР для получения германия (900 т). В В. Забайкалье также было разведано и отработано в 1964–1994 гг. Тарбагатайское германиево-буроугольное месторождение с получением германиевой продукции со средним содержанием 53,4 г/т Ge. Эти угли и аргиллиты (до 100 г/т Ge) подшихтовывали к высокогерманиевым углям Новиковского месторождения, после чего сжигали на Читинской ТЭЦ-2 с получением зольного обогащенного промпродукта. Зольный улов направляли на Ангренский ХМЗ в Узбекистане, где перерабатывали в германиевый концентрат, из которого в г. Красноярске на заводе цветных металлов производили германиевую металлопродукцию, вплоть до прекращения поставок германийсодержащего угля с Новиковского месторождения.

С 1996 г. на этом месторождении был введен в эксплуатацию новый участок – Южный, с запасами германиево-буроугольного сырья, пригодными для отработки открытым способом на глубину 100 м при бортовых содержаниях 50–60 г/т для угля и 150 г/т для аргиллитов.

Шкотовское германиево-буроугольное месторождение в Приморском крае, по данным детальной разведки, отличается максимальным содержанием германия – 610,4 г/т при малой мощности пластов угля и аргиллитов (0,1–0,4 м), прослеженных на глубину до 470 м. Это месторождение оценивается как собственно редкометалльное, не отвечающее требованиям из-за мощности пластов. Содержание в них германия варьирует в пределах от 78 г/т до 3,4 кг/т. Кроме того, в них установлено повышенное среднее содержание галлия – 14 г, концентрация которого при сжигании возрастает в золе до 100–1000 г/т [6].

Извлечение германия из углей в России и Китае осуществляется из газообразных продуктов углесжигания, когда оксид германия (70–90% от исходного содержания) в ходе охлаждения пылегазового потока конденсируется на частицах золы в виде GeO_2 , германатов и силикогерманатов и затем улавливается рукавными или электрофильтрами. Содержание германия в золе углесжигания повышается в десятки раз и достигает первых кг/т. Зольные уносы сжигания углей Павловского месторождения, обогащенные германием, перерабатывают на ООО «Германий и приложения», которое производит до 10 т Ge в год в виде наиболее востребованных товарных продуктов, включая моно- и поликристаллические и другие изделия. Крупнейшее со времен СССР предприятие АО «Германий» (г. Красноярск) в новой России перерабатывает 15–18 т/год (при мощности до 30 т/год) сырья – концентратов и германийсодержащих отходов, что соответствует доле предприятия 12–18% на мировом рынке и 80–90% – на российском. Помимо традиционной продукции, на предприятии осваивают выпуск новейшей – оптической, включая ВОЛС, солнечные компоненты спутниковых телекоммуникационных систем и т. д. [9].

За рубежом производства конечной германиевой продукции сосредоточены более чем в 20 компаниях 10 ведущих промышленно развитых стран. Однако потребности в ней мирового сообщества при лидирующей роли США, Японии и, по-видимому, Китая постоянно превышают уровни производства, что наиболее наглядно проявилось в 1995–1996 гг. в связи с консервацией цинковых рудников Цумб в Намибии и Кипуши в Заире (ныне Конго). Извлечение германия из богатых руд этих месторождений обеспечивало 60% потребностей западных стран. Соответственно, с этим был связан рост мировых цен на германий – с 400 долл./кг до 1200–1600 долл./кг с последующим понижением и выравниванием на уровне 800 долл./кг в начале 2000-х годов.

Перспективы обеспечения германием вышеуказанных отраслей промышленного использования обусловлены наличием различных сырьевых ресурсов, включая техногенные, среди которых выделяются отходы германиево-сульфидных производств – шлаки, пыли, возгоны, коки, водные сбросы и т. д. В частности, запасы шлаковых отходов с месторождения Цумб оценивают в 2,9 млн т при содержании германия 183 г/т, а в хвостах Кипуши – около 3 тыс. т германийсодержащего сырья. Последние перерабатывали на местном заводе Билл-Хилл «OM Group» (США) в кобальтовый сплав, из которого на заводе в Финляндии указанная компания извлекает германий [6].

В странах СНГ концентраты производили в Узбекистане на Ангренском ХМЗ из золы углесжигания и углей собственного месторождения с содержаниями 16 г/т Ge, на Украине (80-е годы) как сопутствующий продукт 14 коксохимических заводов при содержании в углях ≤ 7 г/т с выпуском конечной металлопродукции на Запорожском титано-магнетитовом комбинате: металлического германия 3,5 т и тетрахлорида германия – от 1,5 до 3,5 т. В надсмольные воды – промпродукт коксохимии переходит 8–10% от исходного содержания германия в углях, из которых извлекают до 90% германия и еще 75% – из смол. Месторождения коксующихся (4 г/т Ge) и энергетических (3,8–9,2 г/т) углей Донбасса содержат значительные запасы германия, но в настоящее время не используются в качестве его промышленных источников из-за низких содержаний; вопрос об использовании в этих целях зол углесжигания, обогащенных германием, пока остается также нерешаемым. В СССР за счет коксохимии выпуск германия периодами составлял 40–50% от общего.

В качестве потенциально промышленных источников германия можно рассматривать железные руды и фосфориты Казахстана. Средние содержания германия в железорудном сырье КМА составляют 6–7 г/т, участками – до 17 г/т. Технологически доказана возможность обогащения германием пылей при переработке руд Яковлевского месторождения КМА до 300 г/т. Извлечение германия из колошниковой пыли при выплавке чугуна не превышает 6%. В целом задача извлечения германия из железорудного сырья технологически остается нерешенной. В то же время в Казахстане на Чимкентском заводе разработана технология извлечения германия из фосфо-

ритов Каратау: в процессе электроплавки германий накапливается в пылях электрофильтров до 48 г/т, которые представляют собой концентрат для дальнейшей переработки в товарную продукцию.

Уникальным, единственным в мире месторождением галлиево-германиевого сырья является Апекс (штат Юта, США), представленное железной «шапкой» месторождения медно-сульфидных руд. Аномально высокие содержания германия в гетите составляют 10 кг/т, а галлия в ярозите – 7 кг/т [6].

Устойчивый рост промышленного потребления германия не вызывает озабоченности как в России, так и за рубежом в связи с удовлетворением его за счет германиево-угольного сырья российского Дальнего Востока и германий-цинково-сульфидного сырья США, Канады, Бельгии, Франции, Конго и других зарубежных стран. Лидирующее положение на мировом рынке Китая обеспечивается развитием крупномасштабных производств германиевой продукции за счет обих источников – угольных и сульфидных, что позволяет расширять ее экспорт. В целом США и Япония как основные потребители германия ежегодно импортируют от 30–50 до 70 и более тонн германиевой продукции. Россия не только удовлетворяет свои внутренние потребности, но и частично экспортирует германиевую продукцию. Однако специалистами прогнозируется опережающий рост использования германия в инфракрасной (ИК) оптике для военных целей, в ВОЛС и солнечной энергетике, в металлургии качественных новых сплавов, производствах катализаторов для ПЕТ-пластиковых материалов как конкурентов стеклу и алюминию. В последнем направлении лидирует Япония, в то время как наша страна пока не проявляет заметной активности. В то же время привлекают внимание пионерные разработки российских и японских ученых в использовании германиевых препаратов в медицине, включая лечение вирусных и легочных заболеваний, а также в сельском хозяйстве в качестве регуляторов роста растений, включая повышение урожайности.

С этих позиций, с учетом результатов техногеохимических исследований специалистов ОИВТ РАН, следует иметь в виду перспективы вовлечения в промышленное использование следующих наиболее доступных сырьевых источников германия: бурых углей законсервированных месторождений Мосбасса, Донбасса и Канско-Ачинского бассейна (КАБ), локализованных в 30-километровой зоне вдоль Транссиба; складированных отходов обогащения медно-сульфидного (Урал) и медно-никелевого (Кольский и Норильский регионы) промпродуктов и отходов пирометаллургических переделов соответствующих минеральных концентратов в этих регионах; железных «шапок», окисленных руд отработанных сульфидных месторождений, используемых в качестве источников золота и шламов золотодобычи. Следует иметь в виду, что при получении 1 т меди образуется и складировается 60 т полиминеральных хвостов обогащения, 8 т поликомпонентных шлаков и 0,2 т шламов, а производство 1 т никеля сопровождается образованием 45 т хвостов и 6 т шлаков [10].

Очевидно, что эти техногенные образования должны рассматриваться в качестве доступных, добытых из недр и обогащенных редкими рассеянными металлами источников германийсодержащего сырья, производных от глубокой переработки медно-цинковых (Урал) и медно-никелевых (Кольский и Норильский регионы) сульфидных руд. Хвосты обогащения уральского сырья содержат 1,14–4,36 г/т Ge, металлургические шлаки – 2,4–3,8 г/т Ge, а пыли медеплавильных цехов и кеки цинковых переделов максимально обогащены германием – от 1 до 5 кг/т Ge [11]. Для медно-никелевых производств характерны устойчиво высокие содержания германия в концентратных пылях и шламах сернокислотной промывки – от 50 до 100 г/т. Локализация этих «заводских клондайков» в инфраструктурно освоенных районах в непосредственной близости от действующих предприятий ГМК, устойчивые ассоциации германия с другими особо ценными рассеянными редкими металлами и возможности использования новейших комплексных технологий ориентируют на организацию необходимых научно-производственных исследований в пределах эталонных объектов методами детального минералого-геохимического картирования в целях оценки их продуктивности в качестве редкометалльного природно-техногенного сырья. Такие объекты могут отрабатываться сезонно, без капитального строительства, малыми и средними горно-технологическими предприятиями с применением модульной техники в мобильном исполнении. Тем самым будут оперативно решаться задачи вовлечения в промышленное использование германийсодержащих техногенных образований в комплексе с другими ценными метал-

лами и ликвидироваться очаги экологического неблагополучия в районах селитебно-промышленных предприятий ГПК и ГМК.

О приоритетах воссоздания и развития в России редкометалльных производств. В настоящее время в России сложилась парадоксальная с геоэкономических и стратегических позиций ситуация: в течение 30 лет «переходного периода» не было освоено ни одно из разведанных месторождений редких металлов, как собственно редкометалльных, так и с металлами попутного производства, учтенными Государственным балансом РФ. Эксплуатируются только два из освоенных в советское время на редкие металлы месторождения: Ловозерское собственно редкометалльное (Ta, Nb, TR, Ti) и Павловское германий-буроугольное. Примеры попутного получения редкометалльной продукции ограничены циркониевыми бадделеитовыми концентратами (Hf, Sc, Ta, TR) и сопутствующим извлечением In, Cd, Au, Ag из шламов электролизного производства медных и цинковых концентратов УГМК (г. Пышма, г. Челябинск). В ОК «РУСАЛ» разработана технология и создана опытно-промышленная установка извлечения скандия из красных шламов – крупномасштабных отходов глиноземных производств из бокситов, что ориентируют и на сопутствующее получение из них, как и из нефелина, галлия. Опытно-промышленная установка для извлечения скандия из пироксеновых отходов обогащения титаномагнетитового сырья была создана АО «Качканарский ГОК» еще в 1991 г. Повышенные концентрации скандия в отходах переработки силикатного никелевого сырья на Южном Урале из-за консервации этого производства остаются недоизученными и невостребованными.

Подобные возможности создания и развития попутных редкометалльных производств (Re, In, Ge, Ga, Sc, Hf, Bi и др.) не реализуются предприятиями корпорации ГМК «Норникель» в Кольском и Норильском регионах, перерабатывающими медно-никелевое сырье на профилирующие цветные металлы с попутными Co, Au, Ag, а также уральскими ГОКами и металлургическими заводами, перерабатывающими медно-цинковое сырье. Техногенные образования также обогащены и неизвлекаемыми токсичными микрокомпонентами Cd, As, Hg, Tl, Pb и др., которые в составе пылевых и водных сбросов загрязняют среду обитания и способствуют развитию эндемической заболеваемости населения.

В Кольском регионе обращает на себя внимание исторически сложившаяся и недопустимая с рассматриваемых позиций практика монопродуктового производства фосфатной продукции АО «Апатит» корпорации «ФосАгро», перерабатывающей комплексное редкометалльно-глиноземно-фосфатное (апатито-нефелиновое) сырье шести хибинских месторождений. Из профилирующих апатитовых концентратов не извлекают редкие земли и стронций, которые в составе части апатита (70%) безвозмездно экспортируют, несмотря на наличие отечественных технологий их извлечения. Тем самым, как и при экспорте ковдорского бадделеита, не имеющего аналогов за рубежом, искусственно занижается природная ценность сырья, превышающая за счет редких металлов ценность выпускаемых товарных продуктов, и формируется упущенная выгода горно-обогатительных предприятий, их владельцев, государства и, в конечном результате, населения страны. С этих позиций, по мнению автора, необходимо законодательно обязать недропользователей осуществлять рациональное и комплексное использование добываемого сырья с реализацией как ведущих компонентов, так и ценных «попутчиков».

В 1981 г. все сопутствующие минеральные и особо ценные химические компоненты Хибинских месторождений, включая два лицензированных в качестве объектов недропользования холдингом «Акрон», были учтены Государственными балансами запасов. Спустя 40 лет, несмотря на разработку технологий извлечения всех промышленно ценных минералов на АО «Апатит» и редких металлов – специализированными институтами РАН, руководством «ФосАгро» в феврале – марте 2020 г. была предпринята попытка снятия с Госбаланса запасов минералов титана и ряда редких металлов (TR и Sr в апатитах, Rb и Cs в нефелине). Заметим, что ежегодно по мере списания с баланса вырабатываемых запасов P_2O_5 недропользователи «ФосАгро» списывают сотни тысяч тонн стронция, десятки тысяч тонн РЗМ, сотни тысяч тонн рублидия и тонны цезия.

В складированных хвостах обогащения двух фабрик АО «Апатит» (~1 млрд т) накоплены неизвлеченные минералы титана – титаномагнетит (с ильменитом) и сфен, обогащенные, соответственно, ванадием и танталом с ниобием и редкими землями, а также промышленно ценный эгирин. Наконец, до 50–60% минерального состава хвостов представлены недоизвлеченным и неиспользуемым легкорастворимым нефелином – источником алюминия в ассоциации с галлием, рублидием, цезием. Пылевые бури и загрязненные водные сбросы складированных тонкодисперсных хво-

стов представляют собой активизированные источники эндемической заболеваемости в городах и других населенных пунктах Кировско-Апатитского района.

Инициаторы списания указанных полезных компонентов хибинского сырья ссылаются на возрастающие, по мере углубления его добычи, издержки производства за счет увеличения объемов вскрыши при одновременном снижении бортовых содержаний P_2O_5 с 6–8 до 2–4%. Однако еще полвека назад научно-техническими специалистами ведущих институтов Академии наук и Минхимпрома была разработана и предложена для реализации альтернатива прогнозируемому естественному истощению хибинских недр – комплексная переработка и использование сырья, которой предусматривалось создание и развитие, помимо горной добычи, новых передельных химико-металлургических производств. В 1981 г. по совокупности выполненных НИОКР большому межведомственному коллективу специалистов была присуждена Премия Совета Министров СССР «за научные исследования геологических, технологических и экономических проблем промышленного освоения бедных апатитовых руд Хибинского апатитоносного массива, разработку и внедрение в производство технологии их добычи и обогащения». Этот проект из-за сложившейся в стране неблагоприятной ситуации «переходного периода» остался нереализованным. Однако актуальность его реанимирования и развития с учетом новейших технолого-экономических разработок постсоветского периода в том или ином варианте сохраняется.

Не выдерживает критики и другой аргумент сторонников списания запасов особо ценных компонентов попутных производств – отсутствие необходимых технологий и потребителей. В частности, по заказу «ФосАгро – Череповец» при участии ИХТЦ «Русредмет» (г. Санкт-Петербург) разработана технология сорбционного извлечения РЗМ (20%) из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) с последующей очисткой и разделением коллективного химического концентрата на индивидуальные Ce, La, Nd, Pr. Однако работы по внедрению этой технологии прекращены из-за отсутствия российского потребителя на коллективный концентрат РЗМ. В то же время группой строительных компаний «Скайград» (г. Королев) разработана технология извлечения индивидуальных РЗМ из фосфогипса – отхода переработки апатита по сернокислотной схеме с выпуском товарной продукции на опытной установке, а на заводе ОАО «Акрон» в Великом Новгороде организовано промышленное производство с разделением РЗМ из нитратно-фосфатных растворов при вскрытии апатита азотнокислотным методом со 100%-м извлечением.

В редкометалльной подотрасли промышленного производства, в отличие от остальных, предложение формирует спрос, для которого характерны периоды спонтанного роста или спада. Иллюстрацией могут служить те же РЗМ, производство которых сравнительно недавно было монополизировано Китаем в соответствии с принципом, провозглашенным Дэн Сяопином: «Редкие металлы для Китая то же, что нефть для арабских стран». Редкоземельная экспансия Китая обусловила необходимость оперативного изыскания в 2011–2017 гг. новых источников РЗМ в России и рынков – Японией. Помимо действующих производств редкометалльной продукции, устойчивость уровней их потребления может быть обеспечена государственными стратегическими резервами, подобными созданным и используемым по мере необходимости в США (бериллий и др.). Наиболее востребованными в случае необходимости являются не месторождения Госрезерва или учтенные, но не добываемые из недр и руд редкометалльные минералы и компоненты, а конечная редкометалльная продукция с высокой добавленной стоимостью. Такая же избыточная относительно внутреннего спроса редкометалльная продукция должна служить объектом экспорта.

Очевидно, что воссоздание и развитие редкометалльных производств в России в сложившейся ситуации прежде всего требует проявления государственной политической воли, системной организации и реорганизации производств и научно-технического обеспечения. Эта стратегически важная задача, с решением которой связано редкометалльное импортозамещение, по мнению автора, требует возрождения надведомственного Государственного комитета по науке и технике (ГКНТ) и соподчиненного ему Координационного Совета (КС) по редким металлам из научных и технических специалистов РАН и госкорпорации «Ростех», с привлечением специализированного кадрового потенциала из вузов и НИИ Министерств науки и высшего образования и природных ресурсов. В Национальный проект «Наука» необходимо включить Государственную программу «Развитие редкометалльных производств в России», включающую конкретные научно-технические проекты по видам редкометалльного сырья и товарной продукции.

Совокупная деятельность новых государственных организаций должна обеспечить корпоративное взаимодействие государства и бизнеса в возрождении и развитии редкометалльной по-

дотрасли промышленного производства с опережающим («стартовым») госбюджетным финансированием организационного периода, а затем — из рекомендуемого для целевого финансирования «Российского Фонда редкометалльного развития» (РФР) при долевом участии государства и крупного бизнеса.

В целях ускоренного обеспечения ОПК, АРКТ, новой энергетики и других высокотехнологичных отраслей промышленности необходимой редкометалльной продукцией все планы действий и распределение средств должны быть сосредоточены в руках государства, подобно тому, как это было организовано в периоды создания ядерного оружия и реализации космических программ.

В связи с вышеизложенным конкретные задачи создания производств литья в нашей стране и рассеянных редких металлов (Cs, Rb, Ga, Ge) как компонентов сопутствующих производств могут быть решены в двух направлениях. По первому из них — путем промышленного освоения разведанных на литий, наиболее доступных и крупных месторождений сподуменовых руд в Кольском регионе с ориентацией на создание современного комплексного редкометалльного кластера (Li, Cs, Rb, Ta, Nb, Вe и молотые нерудные концентраты), включающего горную добычу, обогащение и химико-металлургические переделы товарных минеральных концентратов. По второму — за счет организации попутных производств рассеянных германия и галлия на базе действующих производств, имея в виду создание с использованием их базы новых. Очевидно, что в первом случае оперативность получения товарной литиевой и сопутствующей продукции будет преимущественно определяться степенью государственного участия, прежде всего в инфраструктурном обеспечении, а во втором — наоборот, инициативами частного горно-технологического бизнеса, включая малый и средний, как наиболее эффективные в реализации инновационных разработок.

Накопленный автором опыт выполнения договорных научно-исследовательских работ прикладного характера с редкометалльно специализированными геолого-разведочными, горно-обогатительными и химико-металлургическими предприятиями позволяет надеяться на успешную реализацию предложений и рекомендаций по вовлечению в промышленное использование российского литиевого сырья и рассеянных редких металлов как особо ценных компонентов попутных производств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-08-00017.

Список литературы

1. Мелентьев Г. Б. Ресурсно-техногенный потенциал горнопромышленных производств редких металлов в России: проблемы и перспективы реализации // Сб. тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 34–40.
2. Мелентьев Г. Б., Тарасов А. В. Рассеянные редкие металлы России: ресурсы и перспективы попутного производства гафния, скандия, индия // Сб. матер. конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ — 2017». М.: Институт ГИНЦВЕТМЕТ, 2017. С. 36–49.
3. Мелентьев Г. Б. Редкометалльное импортозамещение — стратегическая задача России // Сб. матер. конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ — 2017». М.: Институт ГИНЦВЕТМЕТ, 2017. С. 19–35.
4. Мелентьев Г. Б. Литиевый потенциал России // Редкие Земли. 2016. Вып. 2 (7). С. 150–163.
5. Мелентьев Г. Б. Парагенетические ассоциации и типоморфные особенности «экзотических» промышленно-ценных минералов редкометалльных производных гранитовых, нефелин-сиенитовых и карбонатитовых комплексов и их роль в оценке качества поликомпонентного сырья // Сб. статей X Российского семинара по технологической минералогии в получении конечных продуктов передела минерального сырья. Петрозаводск: ГИ КарНЦ РАН, 2016. С. 24–42.
6. Редкие металлы на мировом рынке: сб. статей в 2-х книгах / отв. редактор Т. Ю. Усова. М.: ИМГРЭ, 2008.
7. Наумов А. В. Перспективы рынка галлия в 2007–2010 гг. // Цветная металлургия. 2007. № 3. С. 21–27.
8. Мелентьев Г. Б., Калиш Е. А., Давыдов Н. Ф. и др. Распределение редких и других рассеянных элементов в продуктах глиноземного производства на базе нефелинового сырья и перспективы их попутного получения Ачинским комбинатом // Методы изучения рассеянных металлов в глиноземном сырье и возможности их попутного получения: сб. М.: ИМГРЭ, 1988. С. 79–94.
9. Наумов А. В. Грани германия // Редкие Земли. 2017. Вып. 1 (8). С. 168–175.
10. Леонтьев Л. И., Селиванов Е. Н. Состояние и направления развития технологий с целью создания экологически безопасных производств цветной металлургии // Сб. тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 70–74.
11. Мелентьев Г. Б., Горбатова Е. А., Мелентьев Г. Б. и др. Особо ценные и экологически лимитируемые компоненты в хвостах обогащения уральского меднорудного сырья // Матер. конф. «Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий». Челябинск: ЮУрГУ, 2013. С. 44–56.

РОССИЙСКИЕ ФЕРРОСПЛАВЫ: ПРОИЗВОДСТВО, РУДНАЯ БАЗА

В. И. Жучков¹, Л. И. Леонтьев², О. В. Заякин¹, В. Я. Дашевский³

(1 – ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, zferro@mail.ru;

2 – Президиум РАН, г. Москва, leo@presidium.ras.ru;

3 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, vdashev@imet.ac.ru)

Рост спроса на черные металлы связан с новыми направлениями развития производства металлопродукции, такими как высокопрочная автомобильная и высокоскоростная рельсовая сталь; ультравысокопрочная трубная сталь для транспортировки нефти, сжиженных газов; функциональная композитная высококачественная сталь нового поколения для морских сооружений; антикоррозионная ультрапрочная сталь с суперкритической жаропрочностью и т. д.

В долгосрочной перспективе рост мирового потребления стали к 2050 г. ожидается в 1,5 раза [1]. Необходимость наращивания производства специальных высоколегированных сталей и сплавов, общего объема черных и цветных металлов требует увеличения как суммарного, так и удельного (на единицу стали) количества всех видов ферросплавов.

Мировая структура производства ферросплавов за последние десятилетия не претерпела существенных изменений и соответствует их потреблению. Потребление ферросплавов в отдельных странах сбалансировано их экспортом и импортом, производство зависит в основном от имеющейся минерально-сырьевой базы [2].

В России в 2017 г. было произведено 2018 тыс. т различных ферросплавов, в 2018 г. – 2112 тыс. т, а в 2019 г. уже 2389 тыс. т. Изменилась и структура производимых ферросплавов.

Марганцевые ферросплавы (ферро- и силикомарганец, металлический марганец) занимают ведущее место среди других сплавов, их мировое производство и потребление составляет 44–47% от всех используемых для ввода присадок (для легирования, раскисления, рафинирования).

Поскольку в России нет в надлежащем объеме качественных марганцевых руд (в первую очередь из-за низкого содержания марганца и высокого – фосфора), их стабильная промышленная добыча на территории РФ практически не ведется. Поставки марганцевого сырья осуществляют по импорту. За последние годы существенно изменились поставщики марганцеворудных материалов в Россию: прекращены поставки с Украины, возрос до 670 тыс. т/год импорт из Казахстана, но в 2018 г. снизился до 128 тыс. т. Появились новые импортные потоки марганцевого концентрата из Южно-Африканской республики (до 843 тыс. т/год) и Габона (до 338 тыс. т/год) [3].

В то же время на территории нашей страны имеются запасы марганцевых руд, составляющие по категориям $A+B+C_1+C_2$ около 290 млн т, а прогнозные ресурсы более 1 млрд т. Крупнейшим в России месторождением марганцевых руд является Усинское (Кемеровская обл.), а также Порожинское (Красноярский край), Парнокское (Республика Коми), Североуральское (Свердловская обл.). В Республике Саха обнаружены богатые (40–50% Mn) сульфидные марганцевые руды. Несмотря на то, что отечественные марганцевые руды в основном бедные и высокофосфористые, многочисленные лабораторные и промышленные исследования указывают на возможность их широкого использования для получения разных видов ферросплавов [4–7].

Производство высокоуглеродистого ферромарганца (ВФМн) за последние три года возросло до 273 тыс. т в 2019 г. (в 2010–2015 гг. около 150–170 тыс. т) и смогло полностью удовлетворить отечественных потребителей [2]. При этом часть ВФМн экспортируется.

Выплавка силикомарганца – основного марганцевого ферросплава в мире и РФ – также возросла, достигнув в 2019 г. 376 тыс. т. Если в 2010–2016 гг. дефицит этого сплава в РФ составлял 50–67%, то в настоящее время мы импортируем всего 15–17%.

Металлический марганец в объеме 68 тыс. т российские предприятия полностью импортируют из Китая.

Проблема обеспечения производства марганцевых ферросплавов рудным сырьем, в том числе из российских месторождений, до сих пор остается одной из важнейших.

Лучше положение с производством хромовых ферросплавов. Эти сплавы производят как из импортного, так и из отечественного рудного сырья, причем импортное (в основном Донской

ГОК, Казахстан) составляет в последние годы от 640 до 1000 тыс. т/год или ~65% от используемых руд.

Добыча хромовой руды в Российской Федерации находится на уровне 400–500 тыс. т/год. Балансовые запасы ($A+B+C_1+C_2$) составляют 51,2 млн т, прогнозные ресурсы – более 540 млн т. Добычу руд осуществляют в настоящее время на месторождениях Сарановское (Урал, Пермская обл.) и Центральное (Полярный Урал, хромитоносный массив Рай-Из Ямало-Ненецкого АО). Отечественные хромовые руды беднее импортных (34–39% против > 45% Cr_2O_3), но дешевле их и могут быть использованы в более значительных объемах. Руды разных месторождений отличаются по химическому, фазовому, гранулометрическому составу и требуют индивидуального технологического подхода при их использовании.

Объемы производства феррохрома в России в 2–4 раза больше объемов его реального потребления российскими предприятиями. На экспорт ежегодно отправляют 200–400 тыс. т феррохрома, в зависимости от мировой конъюнктуры. В 2019 г. в РФ было произведено 384 тыс. т высокоуглеродистого феррохрома и 79 тыс. т ферросиликохрома.

Производство металлического хрома в России возросло с 5 тыс. т в 2002 г. до 19 тыс. т в 2018 г., но большая его часть также идет на экспорт. Внутреннее потребление находится на уровне 2–2,5 тыс. т/год.

В целом сложившаяся ситуация с высокими ценами мирового рынка на феррохром и наличие устойчивого импортного потока хромовых руд из Казахстана (в рамках Таможенного союза) позволили российским ферросплавным компаниям завоевать свою долю мирового рынка феррохрома даже в условиях недостаточности собственной сырьевой базы [3].

Объем производства кремниевых сплавов (ферросилиция и кристаллического кремния) в РФ превышает их собственное потребление благодаря обеспеченности сырьем (кварцит, кварц), наличию производственных мощностей и спросу потребителей продукции. В 2019 г. в РФ было произведено 846 тыс. т ферросилиция и 58 тыс. т кристаллического кремния, а на собственное потребление использовано около 500 и 46 тыс. т соответственно [2, 3].

Производство ферросплавов «малой» группы характеризуется наличием отечественного рудного сырья и неудовлетворяющими собственную потребность объемами выплавки ферросплавов (с Nb, Mo, W и др.) [8, 9]. В 2018 г. было произведено 3 тыс. т ферромolibдена, 11,3 тыс. т феррованадия и 54 тыс. т V_2O_5 , 9 тыс. т ферротитана, 5 тыс. т ферробора, 306 тыс. т прочей ферросплавной продукции. Для производства этих ферросплавов в РФ имеется ряд месторождений, которые по различным причинам не осваиваются.

В целом в России применительно к ферросплавному производству сложилась «парадоксальная ситуация: сырьевая импортная зависимость производства при наличии собственной крупной, хотя и не вполне качественной, в соответствии с мировыми стандартами, минерально-сырьевой базы» [9]. Одной из главных причин такого положения (помимо организационных и финансовых) является устоявшийся консервативный подход к технологии выплавки ферросплавов с применением однотипного рудного сырья и получением стандартной гостированной продукции.

Отечественное ферросплавное сырье, как правило, отличается невысоким качеством. В нем низкое содержание ведущих элементов (марганцевые, хромовые руды), высокое содержание фосфора (марганцевые, ниобиевые руды), серы (марганцевые руды). Это требует проведения комплекса физико-химических исследований и создания ряда новых альтернативных технологий. Вместе с разработкой технологии необходимо проводить научные исследования по изучению влияния на потребительские свойства ферросплавов их состава. Это связано с тем, что химический состав руд большинства новых месторождений не может обеспечить получение стандартных по всем элементам ферросплавов.

Ряд комплексных исследований по использованию нестандартного отечественного сырья был проведен в Институте металлургии УрО РАН. На основании проведенных исследований металлургических характеристик бедных хроморудных материалов, физико-химических свойств получаемых из них сплавов и промышленных научно-исследовательских работ [10] сформулированы основные направления, которые позволяют ввести в эксплуатацию ряд известных, но не используемых (либо слабо используемых) ранее месторождений бедных хромовых руд:

1. Селективное восстановление компонентов руды с разделением на металлический полупродукт с пониженным содержанием хрома (~20%), пригодный для выплавки коррозионноустойчивых

марок сталей, и оксидный продукт с повышенным содержанием Cr_2O_3 , пригодный для выплавки высокосортных марок феррохрома.

2. Рациональная подшихтовка бедных отечественных хромовых руд к богатым импортным с производством стандартных марок феррохрома.

3. Получение новых сплавов, в том числе товарного высокоуглеродистого феррохрома с пониженным содержанием хрома, углерода, повышенным содержанием кремния, и комплексных ферросплавов.

4. Получение передельных сортов ферро- и силикохрома и их использование при выплавке рафинированных сортов феррохрома.

Все представленные направления исследованы и в различной степени доведены до промышленного опробования и внедрения.

Для получения и применения новых составов ферросплавов необходимо знать их служебные характеристики. Изменять и совершенствовать характеристики сплавов следует на основе изучения их свойств, влияющих на степень усвоения ведущих компонентов сплавов.

Были проведены исследования физико-химических характеристик хромовых, марганцевых, ниобиевых, ванадиевых и других ферросплавов, и разработаны рациональные композиции их составов.

Полученные данные показали, что феррохром с повышенным содержанием кремния и пониженным содержанием хрома, а также комплексные сплавы с марганцем, получение которых возможно из бедного отечественного сырья, характеризуются более благоприятными физико-химическими свойствами по сравнению с традиционным высокопроцентным (~65% Cr) высокоуглеродистым феррохромом.

Показано, что увеличение содержания в сплавах кремния, алюминия до 10–20% значительно снижает температуру плавления и плотность ниобиевых и ванадиевых ферросплавов.

Перспективы использования бедного российского марганцевого рудного сырья во многом связаны с изучением возможности успешного применения ферро- и силикомарганца с пониженным содержанием базового металла (40–55% Mn) и разработкой методов снижения фосфора в ферросплавах. Подшихтовка бедной марганцевой руды к богатой также требует обоснованного научного подхода к выбору оптимального соотношения этих двух компонентов сырья с учетом составов образующихся оксидных и металлических расплавов – основности и вязкости шлака, коэффициента распределения марганца, содержания фосфора в сплаве и т. д.

Значительные минерально-технологические отличия имеют российские источники сырья для получения сплавов ниобия. Содержание Nb_2O_3 в рудах колеблется от 0,1 до 1%, в них имеются также разные количества фосфора, тория и других элементов. При обогащении руд этих месторождений выделяют концентраты разного состава, содержащие от 15–25 до 40–50% Nb_2O_3 , до 10–15% фосфора. В связи с этим возникают сложные задачи по разработке для каждого вида рудного сырья эффективных процессов получения ниобиевых ферросплавов приемлемого для сталеплавильщиков состава.

Примером комплексного решения такой задачи стала переработка пироклор-апатитовых концентратов, полученных из руд самого крупного в РФ (40% запасов страны) Белозиминского месторождения. Руды этого месторождения содержат ~0,54% Nb_2O_3 , 12–14% P_2O_5 , ~0,026% U+Th. Схема обогащения этих руд предусматривает получение черногого (10–20% Nb_2O_3 , 8–18% P_2O_5 , 15–25% Fe) и кондиционного (~30% Nb_2O_3 , 1–4% P_2O_5 , ≤ 20% Fe) концентратов. На всех стадиях обогащения дефосфорации до требуемых кондиций не происходит.

Задачей исследований была разработка физико-химических основ и технологии процесса получения ниобиевых ферросплавов рационального состава с глубокой дефосфорацией. Удаление примесей из различных типов концентратов Белозиминского месторождения выполняли методами пироселекции, возгонки и переводом фосфора в высокоактивный шлак.

В результате проведенных исследований были разработаны основы технологии получения комплексных ниобиевых сплавов с алюминием и кремнием из высокофосфористого сырья с низким остаточным содержанием фосфора (0,05–0,5%) при высоком извлечении ниобия (90–98%). Показано, что сплавы требуемого состава можно получать из сырья с большим диапазоном концентраций ниобия и фосфора карбо-, силико- и алюминотермическими способами с удалением фосфора пироселекцией, возгонкой и ассимиляцией шлаком. Разработанные методы мало чувствительны к колебаниям химического состава сырья, количеству восстановителя (алюминия, кремния).

Таким образом, нами и другими исследователями было показано, что из нетрадиционного отечественного рудного сырья на основе глубоких физико-химических и технологических изысканий реально создавать новые процессы и комбинации разных видов ферросплавов, не уступающих по своим технико-экономическим показателям продукции, полученной из импортных материалов.

Для успешного решения проблемы обеспечения ферросплавной отрасли промышленности отечественным рудным сырьем необходимо объединить изыскания ученых геологов, обогатителей и металлургов, создавая комплексные коллективы и государственные проекты под руководством Российской академии наук и Министерства природных ресурсов РФ.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий и по проекту РФФИ № 18-29-24027.

Список литературы

1. Романова О.А., Сиротин Д.В. Технологические и институциональные тренды развития металлургии / Тр. науч.-практ. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». Екатеринбург: Альфа Принт, 2018. С. 21–30.
2. Производство основных видов продукции в натуральном выражении / Федеральная служба государственной статистики: Управление статистики предприятий. Производство основных видов продукции. URL: <https://www.fedstat.ru/indicator/58636.2020>.
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. Тигунов Л.П., Пикалова В.С., Быховский Л.З. Легирующие металлы России. Минерально-сырьевая база: состояние, использование, перспективы развития // Черная металлургия. 2017. № 12. С. 3–11.
5. Дашевский В.Я., Юсфин Ю.С., Подгородецкий Г.С., Баева Н.В. Производство марганцевых ферросплавов из марганцевых руд Усинского месторождения // Известия вузов. Черная металлургия. 2013. № 3. С. 9–16.
6. Жучков В.И., Смирнов Л.А., Зайко В.П., Воронов Ю.И. Технология марганцевых ферросплавов. Ч. 1. Высокоуглеродистый ферромарганец. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 412 с.
7. Gasik M. I., Gladkikh V. A., Zhdanov A. V., Zhuchkov V. I., Zayakin O. V., Leont'ev L. I., Ovcharuk A. N. Calculation of the Value of Manganese Ore Raw Materials // Russian Metallurgy (Metally). Vol. 2009. 2009. № 8. P. 756–758.
8. Машковцев Г.А. Минерально-сырьевое обеспечение ферросплавного производства России // Тр. науч.-практ. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». Екатеринбург: Альфа Принт, 2018. С. 30–35.
9. Мелентьев Г.Б. Перспективы обеспечения собственным редкоземельным сырьем и развитие производства феррониобия в России // Тр. науч.-практ. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». Екатеринбург: Альфа Принт, 2018. С. 35–45.
10. Zhuchkov V. I., Zayakin O. V., Leont'ev L. I., Esenzhulov A. B., Ostrovskii Ya. I. Main Trends in the Processing of Poor Chrome Ore Raw Materials // Russian Metallurgy (Metally). Vol. 2008. 2008. № 8. P. 709–712.

УДК 669.21

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УПОРНОГО ЗОЛОТОМЫШЬЯКОВОГО СЫРЬЯ СИБИРИ

Н. И. Копылов

(Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия, kolyubov@narod.ru)

Россыпные месторождения золота практически были выработаны в предыдущем веке. Стратегия развития золотодобычи в наступившем столетии будет определяться целиком переработкой рудного полиметаллического сырья, значительная часть которого представляется упорными мышьяксодержащими рудами. Так, например, концентраты Нежданнинского и Кучусского

месторождений Якутии при концентрации в них соответственно 21–150 и ~40 г/т золота содержат до 7% мышьяка в форме арсенопирита [1]. Данный тип сырья, в котором часть золота входит непосредственно в кристаллическую решетку матричных минералов (пирита, арсенопирита) [2], не может быть переработан традиционными способами. Без предварительного вскрытия минералов в зависимости от состава сырья достижимое извлечение золота находится в пределах 10–70%.

Для полного извлечения золота и удаления из процесса мышьяка используют ряд традиционных способов: традиционный или автоклавный окислительный обжиг, кислотное вскрытие и др. В конце минувшего столетия получили развитие работы с использованием биовыщелачивания при вскрытии сульфидных и арсенидно-сульфидных руд и концентратов тяжелых цветных и благородных металлов [3]. Серьезным недостатком этого способа является экстенсивность, необходимость тонкого измельчения материала, строгое выполнение температурных и временных режимов.

При окислительном обжиге мышьяк переводится в арсенат кальция и направляется в отвал. Во всех других – в большинстве выводится в форме скородита или его гидроксосолей с содержанием от 8 до 23% As [1]. Все эти мышьяксодержащие отходы накапливаются в отвалах или прудках-отстойниках обогатительных фабрик. Со временем малорастворимые соли мышьяка в условиях хранения подвергаются гипергенезу с образованием растворимых соединений мышьяка. Это способствует его миграции в окружающую среду и ее загрязнению. Поэтому для складирования отвалов необходима организация спецмогильников. Особой опасности подвергается окружающая среда регионов с суровыми климатическими условиями, регионов зоны вечной мерзлоты, гидрологические особенности которой вносят существенные коррективы в динамику природного кругооборота мышьяка, способствуя накоплению его соединений в почве, поверхностных водах в районах рудодобычи и складирования отходов. В этой связи разработка безотходной, экологически чистой, комплексной технологии переработки упорного золотомышьякового сырья может обеспечить развитие регионов добычи, особенно удаленных от промышленных центров, не нарушая экологии окружающей среды.

Технология окислительно-сульфидизирующего обжига включает операции вывода мышьяка из концентрата в голове процесса [4] с последующей плавкой на коллектор получаемого после обжига огарка (рис.). Огарок также может быть переработан введением его в состав шихты пирропроцессов по переработке исходного или вторичного сырья с получением тяжелых цветных металлов – свинца, меди, сурьмы [3]. В составе шихты могут быть использованы промпродукты свинцового производства (глет купелирования, свинцовые пыли и др.), вторичное свинцовое сырье (аккумуляторный и прочий свинцовый лом). При плавке на свинцовый коллектор благородные металлы переходят в свинцовый расплав, после купелирования которого концентрируются в сплаве Доре. А в случае введения огарка в шихту основного металлургического процесса благородные металлы концентрируются в расплаве черного металла (свинца, сурьмы) или медного штейна с извлечением их на последующих стадиях технологической схемы.

Вывод мышьяка в голове процесса в форме сульфида был разработан в ХМИ (г. Караганда) [4], проведена серия испытаний на ряде концентратов Казахстана и Сибири. Процесс был внедрен на Нежданинском руднике (Якутия) [4, 5]. Было показано, что получаемые возгоны сульфида мышьяка, сплавленные или в виде брикетов, не токсичны и могут храниться в стандартном складском помещении и транспортироваться в обычном порядке, как сырье для производства товарной продукции [6].

В рамках программы по региональному развитию золотодобывающей отрасли с комплексным использованием всех добываемых ресурсов благородных и цветных металлов был проведен широкий комплекс исследований, включая укрупненные испытания, по плавке на коллектор огарков сульфидизирующего обжига концентратов, хвостов и других промпродуктов Токурского, Джалиндинского (Амурская обл.), Нежданинского и Аллаха-Юньского (Якутия) месторождений. Для получения коллекторного расплава использовали продукты свинцового производства: глет купелирования, возгоны, свинцовые пыли, свинцовый лом, богатую галенитовую руду месторождения Менкече (Якутия) [1, 6]. В результате были получены высокие результаты по извлечению благородных металлов в сплав Доре, а свинца в расплав.

Вариант плавки огарка с концентратом или рудой месторождения Менкече, находящегося вблизи Нежданинского месторождения, представляется наиболее перспективным в плане комплексности освоения природных ресурсов регионов, удаленных от промышленных центров.

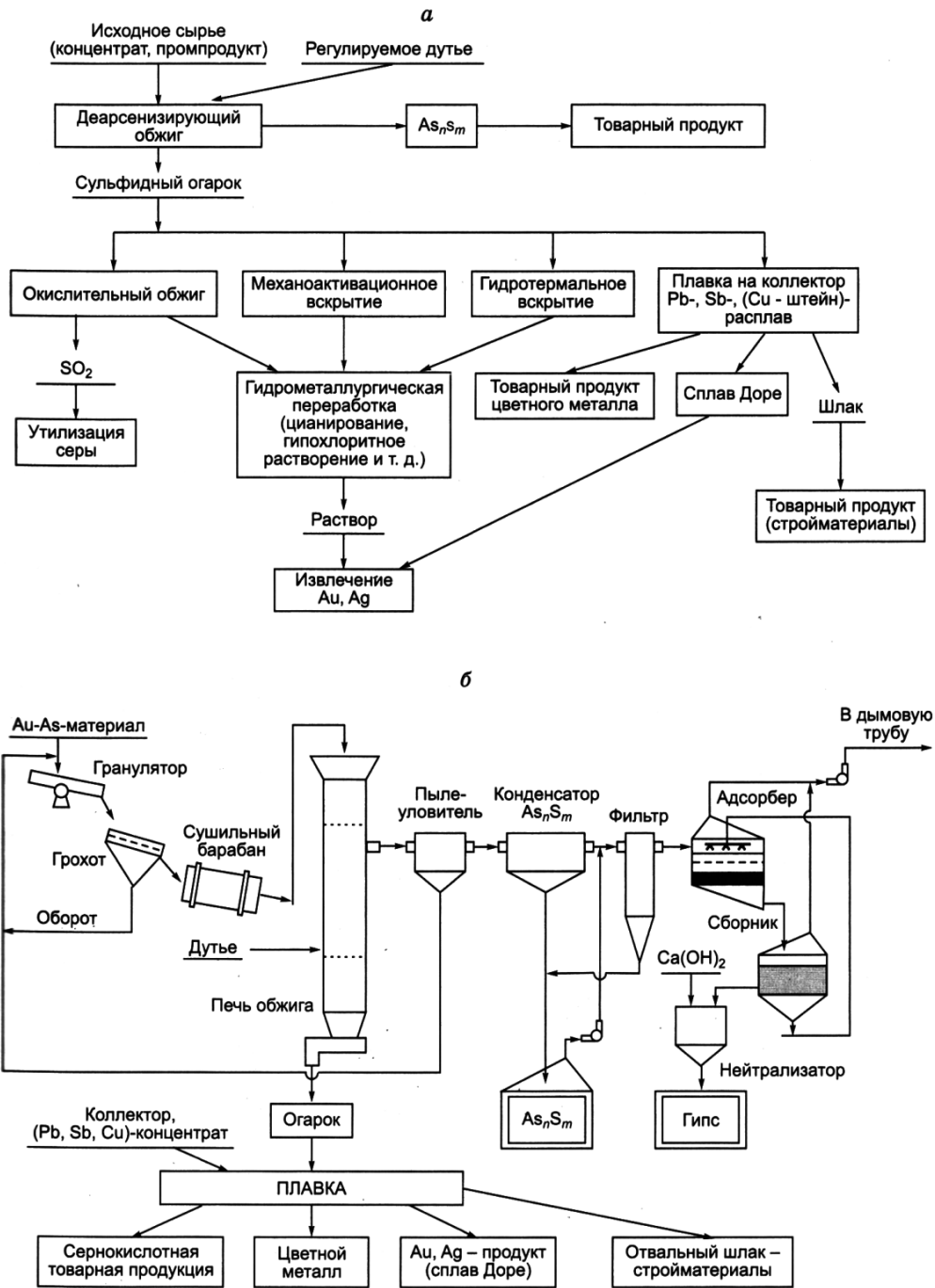


Рис. Принципиальная схема комплексной переработки упорных золотомышьяковых материалов (а) и технологическая схема вывода мышьяка из золотомышьякового сырья в товарный продукт (б)

Опыты по сульфидизирующему обжигу и последующей плавке огарка на коллектор на пробах хвостов и концентрата Джалиндинского месторождения показали возможность использовать в качестве коллектора благородных металлов штейновый расплав, образующийся при плавке сульфидного огарка. При этом извлечение золота и серебра достигает 95–99%, а цветных металлов ~90%.

Одним из важных достоинств данной технологии (как показали опыты на хвостах Аллах-Юньских концентратов) является высокое извлечение благородных металлов в сплав Доре (96–98%), независимо от дисперсности включений благородных металлов в исходном продукте – тонкодисперсных (<<50 мкм) частиц коллоидного или химически связанного золота в структуре арсенипирита. Известно, что золото такой дисперсности существующими технологиями (цианированием, амальгамированием и др.) при обогащении не извлекается.

Положительные результаты также были получены в опытах при совместной плавке огарка нежданинского концентрата с сурьмяной штуфной рудой и концентратом Сантычанского месторождения (Якутия) с переводом золота в сурьмяный коллектор.

Таким образом, в условиях истощения сырьевой базы существующие технологии золотодобычи становятся малорентабельны и экологически опасными. Это вынуждает обратиться к поиску нетрадиционных технологий переработки бедного и упорного сырья, новых процессов, исключающих применение потенциально опасных для окружающей среды реагентов: цианидов, ртути, галогенокислородов, а также образования по ходу процесса высокотоксичных соединений, в частности мышьяка. Разрабатываемые технологии должны отвечать комплексности, высокой степени извлечения, снижению объемов отвалов и их экологической чистоте. Этим требованиям отвечают технологии, основанные на совмещении переработки золотосодержащего сырья с концентратами и промпродуктами полиметаллов, включают предварительную стадию деарсенизирующего обжига с выводом мышьяка в голове процесса в форме компактного и хранимого сульфида мышьяка, который может быть использован при производстве противообрастающих покрытий для морских судов и сооружений.

В зависимости от состава исходного сырья оно может быть переработано совместно с полиметаллическими концентратами или промпродуктами на свинцовый, сурьмяный или штейновый коллектор по схемам современных процессов. Особенно эффективной может стать комплексная переработка с организацией на месте добычи современного металлургического производства на базе свинцового, сурьмяного сырья и золотомышьяковых упорных концентратов всех близлежащих предприятий золотодобычи региона. Характерным примером такой организации могли бы быть золотодобывающие районы Якутии, в частности, по совместной переработке руд Нежданинского, Аллах-Юньского месторождений и богатой свинцовой руды Менкече. С переходом на данные технологии возможно полностью отказаться от высокотоксичных переделов амальгамирования, цианирования, а также от дорогостоящей транспортировки промпродуктов золота за пределы района добычи для их доработки.

Выведенный в голове процесса мышьяк в качестве товарного продукта может быть использован для производства на месте добычи в большом объеме препаратов для пропитки древесины и защиты от вредителей продукции лесокомплексов. Это может на порядок и более повысить рентабельность отрасли при реализации продукции на рынке сбыта. Проведенные исследования по использованию сульфида мышьяка в противообрастающих покрытиях для морских судов и гидросооружений открывают перспективу широкого практического использования данной продукции [1].

В итоге все это может обеспечить высокую рентабельность производства золота и цветных металлов, экологическую безопасность окружающей среды, особенно для отдаленных районов Крайнего Севера и Сибири с их континентальным климатом и наличием вечной мерзлоты. В перспективе данная технология может обеспечить безотвальное ведение процессов, сокращение и постепенную ликвидацию отвалов и других объектов захоронения мышьяковых отходов на территории сырьевых регионов, в частности в Якутии.

Список литературы

1. Копылов Н. И. Проблемы мышьяксодержащих отвалов. Новосибирск: Акад. Изд-во «ГЕО», 2012. 182 с.
2. Genkin A. D., Bortnikov N. C., Cabri I. J., Gamajnin G. N. A Multidisciplinary Study of Invisible Gold in Arsenopyrite from Four Mesothermal Gold Deposits in Siberia, Russian Federation // *Economic Geology*. 1998. V. 33. P. 463.
3. Каминский Ю. Д., Копылов Н. И. Технологические аспекты извлечения золота из руд и концентратов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 124 с.
4. Исабаев С. М., Пашенкин А. С., Мильке Э. Г., Жамбеков М. Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений. Алма-Ата: Наука, 1983. 184 с.
5. Исабаев С. М., Ковальчук В. А., Мильке Э. Г. и др. Об извлечении золота из упорных мышьяковистых концентратов // *Цветные металлы*. 1983. № 2. С. 30.
6. Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. Мышьяк. Новосибирск: Сиб. универ. изд-во, 2004. 367 с.

О БАЗЕ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В ДАЛЬНЕВОСТОЧНОМ РЕГИОНЕ*Г. И. Архипов**(Институт горного дела ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия, arhipov@igd.khv.ru)*

Дальневосточный регион (ДФО) включает 11 субъектов РФ и охватывает более двух третей территории страны. Его валовый региональный продукт составляет около 5,5% от общероссийского, одним из ключевых секторов экономики является добыча полезных ископаемых. Основной проблемой экономик субъектов ДФО является их дефицитность, заключающаяся в необходимости внешнего снабжения промышленными материалами, машинами, оборудованием, в том числе металлопродукцией черной металлургии, что значительно удорожает выполняемые или планируемые здесь проекты. Потребность Дальнего Востока в чернометаллической продукции никогда не покрывалась и не покрывается сейчас за счет собственного производства. До 1985 г. в регион с запада страны завозилось 2,8 млн т проката и около 1,9 млн т черных металлоизделий из различных районов страны [1, 2]. Расположенный в Хабаровском крае Комсомольский-на-Амуре передельный металлургический завод («Амурсталь») в его теперешнем формате не мог и не может обеспечить потребностей региона в металлопродукции, а кроме того, он постоянно пребывает в неустойчивом экономическом состоянии по ряду причин [3]. Одним из главных сдерживающих факторов его работы (помимо дороговизны электроэнергии) является дефицит и высокие цены основного сырья – товарного лома, который собирается на огромной территории, где его немного, поскольку ДФО индустриально отсталая территория. Снабжение металлургического производства планируется переориентировать на природное сырье. Но «Амурсталь» значительно удален от Кимкано-Сутарского ГОКа (КС ГОК), железорудные окатыши которого предполагается использовать, это также скажется на себестоимости продукции. Мелкое Будюрское месторождение с рудой высокого качества, находящееся вблизи КМК, может обеспечить его сырьем только на 2–3 года. Эксперты оценивают суммарные затраты на модернизацию «Амурстали» примерно в 10–15 млрд руб. Возможно, для улучшения показателей «Амурстали» нужны другие решения [4]. В перспективе развития и роста хозяйства в ДФО считать «Амурсталь» надежной металлургической базой проблематично.

Уже к началу 2018 г. на Дальнем Востоке было реализовано проектов на сумму более 3 трлн рублей: было сдано 85 предприятий и 111 находилось в стадии строительства и проектирования. Все это потребовало расхода не менее 3–4 млн т металлопродукции в год. По неполным данным, только в 2017–2019 гг. в регион было импортировано по 540–600 тыс. т готового проката (стоимостью 600 млн долл.) в год. Для улучшения сложившейся пространственной структуры черной металлургии, а также для ускоренного и фундаментального экономического развития Дальнего Востока актуальна организация в этом регионе полнообъемной базы черной металлургии. Тем более что национальная металлургия, в свою очередь, вследствие пространственных диспропорций размещения сырьевых источников и обрабатывающих производств имеет собственные проблемы, также способствующие удорожанию ее продукции. На территории России исторически сформировалось асимметричное распределение железорудных ГОКов и металлургических предприятий: они сосредоточены в Северо-Западном, Центральном, Уральском и Сибирском федеральных округах России.

Целесообразность создания новой металлургической базы на востоке страны обоснована потребностью в виде обширного развивающегося и долгосрочного регионального рынка; наличием на территории разнообразных природных ресурсов для развития черной металлургии, в том числе разведанных запасов железных руд в объеме 11,8 млрд т и ресурсов в объеме более 50 млрд т; возможностью создать черную металлургию «с нуля» с использованием современных высокоэффективных технологий и новейших достижений отрасли; наличием значительных ресурсов угля, гидроэнергетики, газа и нефти [4–8].

В течение 1945–1990 гг. в ДФО была сформирована база железорудного и марганцевого сырья для черной металлургии, позволяющая решить вопрос в нескольких вариантах как по эксплуатируемым месторождениям, так и по месту размещения металлургического комплекса.

Приведенные данные (табл.) не включают ресурсы Сутамского и Ларбинского железорудных районов, в которых в результате геологоразведочных работ выявлены месторождения крупного и среднего масштаба. В рамках «Долговременной государственной программы комплексного развития производительных сил Дальневосточного экономического района, Бурятской АССР и Читинской области на период до 2000 года» (принятой в 1987 г.) задача строительства горно-металлургического комплекса уже была поставлена. При этом было обосновано создание полнофункциональной самостоятельной и самодостаточной металлургической базы в регионе с высокотехнологичной конечной продукцией, в том числе с производством ферросплавов, потребителями которых в силу их дефицитности могут быть другие металлургические предприятия страны. Целесообразно и освоение, в увязке с черной металлургией, месторождений легирующих металлов одной горно-металлургической компанией с использованием общих инвестиционных ресурсов. В настоящее время особенно актуально использование в металлургии молибдена, вольфрама, тантала, ниобия: месторождения именно этих металлов имеются в ДФО [9].

Таблица

Балансовые запасы и прогнозные ресурсы железных руд Дальнего Востока [10]

Типы руд	Число месторождений	Балансовые запасы по категориям, млн т			Забалансовые запасы, млн т	Прогнозные ресурсы, млн т		
		А+В	А+В+С ₁	С ₂		Всего	В том числе по категориям	
							Р ₁	Р ₂
Всего	22	874,5	4453,0	2571,9	537,1	13 140	5760	2080
В том числе: железистые кварциты	10	355,3	2787,2	2028,8	302,3	8800	3500	—
магнетитовые руды	11	519,2	1665,8	543,0	234,8	4340	2260	2080
в том числе: богатые магнетитовые руды	1	18,9	26,4	—	—	—	—	—

Однако в 2004–2005 гг. составляющие сырьевой базы — основные месторождения железных руд и марганцевое месторождение Поперечное — были распределены между разными недропользователями: железорудные месторождения — между российскими компаниями, различавшимися по целям их использования, а месторождение дефицитного для российской металлургии марганца отошло китайской компании. Это привело к нарушению целостности минерально-сырьевой базы, созданной для решения фундаментальной и для региона, и для страны задачи создания новой металлургической базы на востоке страны. В настоящее время разрабатываются два железорудных месторождения и месторождение марганцевых руд, их концентраты экспортируются в Китай и частично на сибирские предприятия компании «Евраз», что принципиально не в интересах Дальневосточного региона. Железорудные ресурсы Дальнего Востока, несомненно, имеют для него стратегическое значение. В перспективе создания на Дальнем Востоке полнообъемной черной металлургии необходимо сохранить имеющиеся ресурсы железа и марганца и подготовить новые месторождения, в частности выполнить разведку Ир-Нимийского месторождения, поисково-оценочные работы в Ботомском марганцево-железорудном районе Якутии [3].

Капитальные вложения в первоочередное освоение железорудных месторождений и строительство нового металлургического комбината в различных вариантах составляют от 3,1 до 12,6 млрд долл. (в эквивалентах до 2005 г.) [3]. «Стратегия развития горно-металлургической промышленности Российской Федерации на период до 2020 года», подготовленная на базе «Стратегии развития металлургической промышленности Российской Федерации на период до 2015 года» [11], не содержала положений относительно развития, а по существу создания, черной металлургии на Дальнем Востоке. До недавнего времени и перманентно продолжающаяся программа «Экономическое и социальное развитие Дальнего Востока и Забайкалья» не содержала концепции по освоению железорудных месторождений и использованию их для развития дальневосточной черной металлургии, кроме отдельных положений по разработке месторождений, главным образом Южной Якутии и др., для экспорта. В настоящее время учтены реалии, сложившиеся в результате деятельности компании «Петропавловск»: в «Стратегии развития черной металлургии России на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 года» [12] среди перечня основных инновационных инвестиционных проектов есть проект строительства на Дальнем Востоке

(г. Свободный) нового сталеплавильного завода мощностью 2,5 млн т стали в год на основе технологии прямого восстановления железа.

Кимкано-Сутарский ГОК, предприятие IRC («Айджерси»), дочернее металлургическому альянсу «Петропавловск», с июля 2016 г. выпускает железорудный концентрат с содержанием железа свыше 65,5%; в 2017 г. было произведено 1,564 млн т концентрата, в 2018 г. – 2,235 млн т, в 2019 г. – 2,576 млн т. Годовая проектная мощность КС ГОКа по руде первоначально была определена в 17,25 млн т, включая 10 млн т Кимканского и Сутарского месторождений и 7,25 млн т промпродукта Гаринского месторождения, с производством 8,3 млн т железорудного концентрата с содержанием железа не менее 65%, значительная часть которого (3,75 млн т) планировалась для металлургического передела. С учетом благоприятной мировой конъюнктуры 2005–2010 гг. изучались перспективы доведения мощности комбината до 20 млн т.

Имеется идея создания государственной корпорации для дальневосточной черной металлургии, среди вариантов которой рассматривается и освоение южнокутских месторождений со строительством там металлургического завода. Вряд ли целесообразно одновременно осваивать многие месторождения железных руд на территории ДФО (были предложения об освоении для экспорта и даже для собственной металлургии еще и месторождений Магаданской области). Это дорогостоящие проекты, которые без значительной помощи государства неосуществимы [7]. Компании, уже осуществляющие проекты или намеревавшиеся начать, стремятся, несмотря на реальную поддержку государства, избавиться от них [3]. Так, с сентября 2011 г. компания «Алроса» проявляет желание избавиться от проекта «Тимир». В 2016 г. она объявила открытый конкурентный запрос коммерческих предложений на право заключения договора по предоставлению консультационных услуг в отношении поиска и привлечения стратегического инвестора для продажи акций ГМК «Тимир». Тендер не состоялся.

Экспортный вариант не надежен. При любой конъюнктуре на мировом рынке ЖРС любой дальневосточный проект как экспортер никогда не будет конкурентным с экспортом австралийского и бразильского ЖРС по объективным факторам. Сравнительно небольшие поставки ЖРС с дальневосточных месторождений для Китая не имеют не только решающего, но и вообще заметного значения на фоне общего объема китайского экспорта. Вследствие ограниченного числа вариантов по возможным покупателям у дальневосточных проектов, в силу их географического положения, вероятен ценовой диктат со стороны покупателей и, следовательно, дополнительный фактор экономической нестабильности. Мировым трендом последних лет в освоении железорудных месторождений является строительство на них не только обогатительных фабрик для производства концентратов, но, главное, заводов по производству железорудных окатышей, губчатого железа и металлургических заводов с широкой или узкой специализацией в зависимости от потребностей региона. Такой подход позволяет отказаться от вывоза ЖРС и производить на месте необходимую для сталелитейной промышленности продукцию с высокой добавленной стоимостью. Всегда существующая угроза от значительных колебаний цен на ЖРС и металлопродукцию будет сглаживаться при внутрирегиональном потреблении. Сокращения и колебания производства в черной металлургии Китая и, следовательно, импорта ЖРС также станут слабой угрозой при внутрирегиональном потреблении. Закрепление на территории фундаментальных производств и рост в связи с этим населения ослабит и геополитический риск пока что вербальной экспансии со стороны сопредельных и иных зарубежных государств.

Изначально главной задачей освоения созданной базы ЖРС является обеспечение дальневосточной черной металлургии. Развитие и завершение горно-металлургического кластера на базе железорудного сырья Еврейской автономной и Амурской областей строительством металлургического комплекса как замыкающего звена полноценной производственной цепи – первостепенная задача в регионе. Новый дальневосточный металлургический комплекс должен создаваться с учетом своей самостоятельности и включать как доменное (с объемами домен не менее 2000 м³), так и конвертерное (с производительностью конвертеров не менее 300 т) производства. Годовая мощность 5–6 млн т готовой металлопродукции в год с возможностью наращивания производительности комплекса обеспечит потребности основных металлопотребляющих отраслей хозяйства региона, которые появились в последние годы: трубопроводного, рельсового и автомобильного транспорта, судостроения, горнорудной, нефтяной и газовой промышленности, промышленного и гражданского строительства, жилищно-коммунального хозяйства, военно-промышленного комплекса и др. Это приведет к внутрирегиональной интеграции экономик субъектов на базе ос-

воения связанных с металлургией минерально-сырьевых ресурсов и конечной продукции, создаст предпосылки для перехода к индустриальному типу развития южной части ДФО.

Проектирование и строительство металлургического комплекса может потребовать 5–7 лет, а возможно, и большего времени, на протяжении которого в регионе будут добываться для экспорта руды лучшего качества как по содержанию железа, так и по условиям добычи. В настоящее время весьма актуален вопрос о степени участия государства в создании полноценной черной металлургии как фундаментальной стратегической задачи для развития Дальнего Востока в качестве приоритета.

Список литературы

1. Андрианов В. М., Усков М. Е., Мардоян А. С. Перспективы развития черной металлургии на Дальнем Востоке. Перспективы комплексного развития производительных сил Амурской области. Часть 1. Благовещенск, 1982. С. 77–79.
2. Архипов Г. И. Дальневосточная черная металлургия: железорудносырьевая база и возможности развития. Хабаровск: ИГД ДВО РАН, 2005. 234 с.
3. Архипов Г. И. Черная металлургия на Дальнем Востоке: конъюнктура и перспективы развития // Черные металлы. 2019. № 11. С. 73–80.
4. Коноплев И. И. Дальневосточная база черной металлургии. Хабаровск: Хабаровское книжное изд-во, 1966. 136 с.
5. Макаров Ю. В. Инновационные подходы в освоении минерально-ресурсной базы Дальнего Востока на примере создания горно-металлургического кластера в Приамурье / сайт ВСЕГЕИ [Электронный ресурс]. – URL: http://vsegei.com/ru/conf/summary/round_table10/present.php (дата обращения: 27.09.2019).
6. Архипов Г. И. Перспективы зоны Байкало-Амурской магистрали на железные руды // Советская геология. 1979. № 11. С. 78–89.
7. Архипов Г. И. Минеральные ресурсы горнорудной промышленности Дальнего Востока. Стратегическая оценка возможностей освоения. Хабаровск: ИГД ДВО РАН, 2017. 820 с.
8. Авдеев В. А., Ширяев П. А., Караваев Е. П. Металлургические предприятия СССР: состав и производительность основных цехов. В 4 ч. Ч. 2. М.: Черметинформация, 1991. 44 с.
9. Архипов Г. И. Минерально-сырьевые ресурсы для производства ферросплавов на Дальнем Востоке // Тр. конф. «ФЕРРОСПЛАВЫ». Екатеринбург: Альфа Принт, 2018. С. 157–161.
10. Железорудная база России / под ред. В. П. Орлова, М. И. Веригина, Н. И. Голипкина и др. М.: Геоинформмарк, 1998. 842 с.
11. Стратегия развития металлургической промышленности Российской Федерации на период до 2015 года. М., 2007. 76 с.
12. Стратегия развития черной металлургии России на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 года. М., 2014. 261 с.

УДК 553.493.67

ПРИОРИТЕТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ПОПУТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ СКАНДИЯ В РЕГИОНАХ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА РОССИИ

Г. Б. Мелентьев¹, О. В. Петракова², А. М. Ручьев³

(1 – ОИВТ РАН, г. Москва, melent_gb@mail.ru;

2 – ООО «ИТЦ РУСАЛ», г. Санкт-Петербург, olga.petrakova@rusal.com;

3 – ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, ruchyov@karelia.ru)

Скандий, подобно бериллию, представляется металлом космической эры, несмотря на свое преимущественно рассеянное состояние в природных сырьевых источниках [1].

Масштабы выпуска и качество скандиевой продукции в СССР определили преимущественное ее использование в составе Al-Sc-сплавов для аэрокосмической техники (АРКТ): они были использованы при создании орбитальной станции «Мир», МКС и самолетов-истребителей МИГ-29М, МИГ-31, СУ-27, ракет АнтиСОИ и т. д. Микролегирование алюминия скандием (200–400 г/т) обеспечивает трехкратное увеличение его прочности. Помимо уникального сочетания в алюмоскандиевых сплавах легкости и прочности, они обладают способностью к сварива-

нию, использованной впервые в мире при создании в конце 80-х годов МИГ-29М, а также целым рядом других физических свойств, зависящих от количества легирующих скандиевых добавок и определяющих повышенные эксплуатационные качества изделий специального назначения.

Традиционное, сложившееся за рубежом (США, Германия, Япония и др.) использование скандия – в качестве активатора электродов в металлогалогенных лампах (МГЛ). Кроме того, оксид скандия применяют в особо прочных при высоких температурах керамических материалах и в составе синтезируемых алюминиевых и галлиевых гранатов, используемых в качестве высокоэффективных лазеров. Об использовании скандиевой продукции в высокотехнологичных производствах и изделиях свидетельствуют данные по Японии: 50% использовалось в МГЛ, 20% – в телевизионных системах, 20% в Gd-Sc-Ga-монокристаллах для лазеров. Особое внимание уделяется также использованию скандия в сверхпроводниках и катализаторах для очистки выхлопных газов автомобилей.

В 2018 г. мировой рынок Sc_2O_3 оценивали в 18,9 т/год при прогнозировании на 2028 г. до 300 т/год [2]. Эти объемы несоизмеримо выше достигнутых в период первого скандиевого «бума» в конце 80-х – начале 90-х годов. Тем самым иллюстрируется необходимость своевременного восстановления и развития производств и потребления скандиевой продукции в России в целях обеспечения экономической и национальной безопасности. Минеральные формы концентрации скандия крайне редки и представлены в гранитных пегматитах силикатами иттриевоземельной группы (тортвейтит), циркония (бефанамит), бериллия (бацит) и более сложными вулканогенными гидросиликатами Ca, Na, Mg, Fe, а также фосфатами. Промышленный интерес среди восьми минералов – концентраторов скандия представляют только три: тортвейтит ($(\text{Sc}, \text{Y})\text{Si}_2\text{O}_7$), издавна добываемый в Норвегии (30–50 кг/год) и содержащий 37,6% Sc_2O_3 , бефанамит – силикат скандия и циркония, добывавшийся из пегматитов на Мадагаскаре, и бадделеит – природный диоксид циркония (ZrO_2), обогащенный скандием и добываемый в России как попутное циркониевое сырье из апатито-магнетитовых карбонатитовых руд Ковдора. Ранее, до истощения запасов в 2002 г., бадделеит добывали из карбонатитов Палаборо (ЮАР) исключительно как циркониевое сырье. Кроме того, по данным ИМГРЭ, тортвейтит обнаружен в Японии (Кобе), США в хвостах обогащения флюоритового сырья (Массачусетс, Кристалл – Маунтин) и в России (Кумир в Алтайском крае), где содержащие его грейзены обогащены скандием (50–150 г/т) и иттрием (191 г/т). Однако в качестве основных и потенциальных промышленных источников скандия как типичного элемента попутной добычи традиционно рассматриваются месторождения и отходы переработки урановых руд, бокситов, титанового сырья (ильменита, рутила, титаномагнетита), фосфатов, вольфрамитов, касситеритов, РЗМ и циркона, оборотная серная кислота, отходы углепользования и др. В СССР крупнейшее в мире производство скандия осуществлялось за счет его извлечения из двух украинских источников: железисто-редкоземельно-урановых руд Желтореченского месторождения при среднем содержании более 100 г/т и ильменитовых концентратов крупнейшего Стремгородского месторождения с содержанием 80 г/т. Во второй половине 90-х годов выпуск скандия комбинатом «Желтые воды» был прекращен из-за отсутствия спроса. Подобным же образом прекратил выпуск скандия в объеме до 0,7 т/год Усть-Каменогорский титано-магниево-цинковый комбинат в В. Казахстане, который перерабатывал хлоридным способом ильменитовые концентраты местных россыпных месторождений. Устойчивое производство скандия с извлечением из фосфатного детрита (костного остатка рыб) при содержании 150 г/т осуществлял Прикаспийский ГМК в З. Казахстане. Это предприятие выпускало оксид и фторид скандия, Al-Sc-лигатуру с 2% Sc. В начале 90-х годов производство руды было остановлено из-за истощения запасов.

В России производство скандиевой продукции традиционно осуществлялось Лермонтовским ПО «Алмаз» в Ставропольском крае, которое производило порядка 0,5 т/год. Это предприятие ранее перерабатывало концентрат скандия, выпускавшийся в 80-х годах из отходов Сумского «Химпрома» и оборотной серной кислоты Крымского объединения «Титан», которые производили титановые пигменты из украинских ильменитов. Возобновление деятельности Крымского титанового завода, приостановленной из-за экологических проблем с кислотонакопителем, после реконструкции позволяет рассчитывать на получение из оборотной H_2SO_4 до 10 т Sc_2O_3 . С апреля 2017 г. ЗАО «Далур» госкорпорации «Росатом» организовало опытно-промышленное попутное извлечение скандия и РЗМ из растворов подземного выщелачивания урана на Зауральской группе месторождений с перспективами увеличения мощности установки с 1,5 т до 10–11 т скандия в год. Коллективный редкоземельно-скандиевый концентрат предназначен для переработ-

ки в конечную металлопродукцию на гидрометаллургическом заводе ООО «Интермикс Мет» в г. Лермонтове, где воссоздано опытное производство Al-Sc-лигатур [3].

Разведанное в нашей стране скандийсодержащее сырье представлено бокситами Сосьвинского месторождения со средним содержанием 72,6 г/т Sc, титаново-цирконовой россыпью (с рутилом и ильменитом) Туганского месторождения в Томской области (108 г/т Sc) и железорудно-редкометалльно-редкоземельной переотложенной корой выветривания наиболее богатого Томторского месторождения на северо-западе Республики Саха – Якутии (245,55 г/т Sc). Сроки освоения этих месторождений с учетом необходимости технологического доизучения возможностей промышленного извлечения скандия из руд, концентратов, отходов обогащения и переделов исходного сырья в настоящее время представляются весьма неопределенными. Поэтому развитие ОПК и других высокотехнологичных отраслей промышленности России, включая космические, ориентируют на ускоренное восстановление производств скандия из отечественного сырья и соответствующее импортозамещение.

С этих позиций перспективными и реальными источниками скандийсодержащего сырья, заслуживающими приоритетного доизучения, комплексной оценки и вовлечения в промышленное использование, представляются: бадделеитовые концентраты АО «Ковдорский ГОК» холдинга «Еврохим» как наиболее обогащенное скандием (200–700 г/т) сырье; красные шламы переработки бокситов, эксплуатируемых ОК «РУСАЛ», содержащие 120–200 г/т Sc_2O_3 в ассоциации с Zr, TR, Ga, V, Ti; силикатные (пироксеновые) хвосты обогащения (ММС) титаново-железородного сырья АО «Качканарский ГОК» холдинга «Евраз» со средними содержаниями 100–150 г/т Sc_2O_3 , изученные и оцененные в качестве скандиевого сырья Л. Ф. Борисенко (ИМГРЭ) еще в середине прошлого века [4]; гранатовые руды Карелии, обогащенные скандием (до 177,6–196,8 г/т Sc_2O_3) и редкими металлами иттриевоземельной группы как потенциально перспективное редкометалльное сырье [5, 6].

Бадделеитсодержащие руды Ковдора, концентраты и отходы обогащения как промышленный источник попутного скандия и других редких металлов. Первоначальная железорудная специализация Ковдорского ГОКа и тонковкрапленный, неравномерный (участковый) характер распределения бадделеита в пределах месторождения обусловили длительный период (с середины 70-х годов прошлого века) освоения его попутного производства. За счет совершенствования технологии обогащения ковдорского сырья извлечение бадделеита увеличилось с 5% до 27%, в конце 80-х годов его выпуск достиг 1700 т/год, а затем поэтапно был увеличен в 3,5 раза. Наиболее емкими зарубежными потребителями бадделеита стали Норвегия и затем Япония. На мировом рынке ковдорский бадделеит монопольно занял нишу редкометалльно-керамического сырья для производства специальной керамики, стабилизированной иттрием [7].

В связи с этими обстоятельствами, включая необходимость изучения и оценки повышенной радиоактивности рудного сырья и бадделеита, в 1989–1990 гг. по договору от ИМГРЭ с ОАО «Ковдорский ГОК» было выполнено детальное редкометалльно-радиохимическое картирование эксплуатируемой карьерным способом части рудной залежи с количественно-минералогической заверкой выявленных и оконтуренных типов руд и расшифровкой природы радиоактивных аномалий. Результаты впервые выполненных на Ковдорском месторождении исследований, специализированных на редкие и радиоактивные компоненты, включают [7]:

– площадное оконтуривание в пределах эксплуатируемой части месторождения участков и зон повышенных содержаний Zr, Hf, U, Th, маркирующих локальные скопления бадделеита;

– обнаружение в структуре бадделеита устойчивых промышленно значимых концентраций (помимо Zr): Sc (≥ 200 г/т), Hf (1,3–1,5 кг/т), Ta (1,5 кг/т), и Nb_2O_3 (1,8–4,7 кг/т) и редких земель (130–150 г/т);

– определение уровней концентрации урана (400–1100 г/т U_2O) и тория (50–300 г/т Th_2O) в мономинеральных фракциях бадделеита из 11 выделенных минералого-петрографических разновидностей руд на сводном погоризонтном плане рудной залежи и предельных величин удельной радиоактивности (470–570 Ку/кг) товарных бадделеитовых концентратов относительно фона (40п. Ку/кг);

– установление минимальной радиоактивности бадделеитов из силикатных разновидностей руд при пониженной роли тория относительно урана и максимальной – из карбонатных и особенно доломитсодержащих руд из карбонатитового ядра при повышении соотношения тория с ураном от 3 до 6;

– обнаружение различий в содержаниях радионуклидов в наиболее распространенной светло-розовой разновидности бадделеита сравнительно с его темно-бурой разновидностью: первая содержит в 2,5 раза больше урана и в 4 раза меньше тория;

– установление в товарном бадделеите максимального содержания скандия (770 г/т Sc_2O_3), в хвостах ММС ~ 690 г/т Sc_2O_3 и в пылях доводки – 580 г/т Sc_2O_3 ;

– выделение трех сортов бадделеитсодержащих руд с использованием различий в локальных концентрациях Zr, Hf, U, Th и, по-видимому, Sc, Ta, TR: 1-й нерадиоактивный сорт на севере рудной залежи – в качестве традиционного огнеупорного сырья, 2-й ториевый на востоке – для специальной металлокерамики и извлечения редких металлов (с торием) и 3-й торий – урановый в центральной части рудной залежи – для тех же целей с предварительным извлечением радионуклидов.

Таким образом, 30 лет назад была доказана возможность переоценки бадделеитовых концентратов Ковдорского месторождения в качестве высококомплексного редкометалльного сырья, превосходящего по содержанию скандия все известные его источники.

Принципиальные химико-технологические схемы глубокой переработки бадделеита сульфатными способами с получением циркониевого продукта и последующим извлечением Hf и Sc были разработаны специалистами МИСИС [8], а затем с экстракционным извлечением Sc (65–78,5%), Ta и Nb – ИХТРЭМС КНЦ РАН [9].

В настоящее время очевидна необходимость организации со стороны АО «Ковдорский ГОК» холдинга «Еврохим» трех научно-технических проектов:

1) детального минералого-геохимического погоризонтного картирования эксплуатируемой рудной залежи с составлением поминеральных балансов распределения Sc, Zr, Hf, Ta, Nb, TR и радионуклидов в пределах наиболее продуктивных участков и зон с использованием данных эксплоразведки;

2) разработки комбинированной (каскадной) технологии глубокой переработки бадделеитовых концентратов на цирконий, скандий и другие редкие металлы с извлечением радионуклидов с выдачей исходных данных для составления ТЭО и проектирования передельного производства;

3) проведения агрессивного маркетинга в целях выяснения потребительского спроса на скандий и другие редкие металлы в России и за рубежом.

Промышленная ценность передельных продуктов бадделеитовых концентратов, значительно превышающих стоимость реализации минеральных продуктов, и их значение в решении стратегических задач редкометалльного импортозамещения ориентируют на реновацию традиционного горно-обогатительного производства Ковдорского ГОКа в горно-химико-металлургический кластер.

Красные шламы – отходы переработки бокситов на глинозем и пироксеновые отходы обогащения титаново-железорудного сырья как крупномасштабные техногенные источники скандия. Отходы переработки бокситов на глинозем по гидрохимической технологии Байера представлены объемными хранилищами красных шламов (КШ). Глиноземное производство – наиболее масштабное в цветной металлургии: на производство 1 т глинозема расходуется ~2,5 т боксита с добавками ~100 кг каустической соды и 30 кг извести; при этом сбросы обогатительной пульпы в шламохранилищах образуют до 1,5 т КШ.

Разведанные и эксплуатируемые ОК «РУСАЛ» запасы бокситов в трех месторождениях европейского севера России в сумме составляют более 1 млрд т со следующими содержаниями Sc_2O_3 (с запада на восток): до 120 ppm – Северо-Онежский бокситовый район (СОБР), до 70 ppm – Северо-Тиманский (СТБР) и до 90 ppm – Северо-Уральский (СУБР). Соответственно, северные глиноземные – алюминиевые производства «РУСАЛ» характеризуются повышенными содержаниями и значительными, не имеющими аналогов в других техногенных образованиях, возобновляемыми запасами скандия в КШ (табл. 1). Ежегодно предприятия БАЗ и УАЗ «РУСАЛ» складируют более 2 млн т КШ, в которых содержится около 200 т скандия и 2000 РЗМ, включая до 40% среднетяжелой группы.

Проблема извлечения рассеянного скандия из КШ с преобладающими Fe, Ti, остаточным Al и сопутствующими редкими металлами (Ga, V, Zr, Hf, РЗМ) давно привлекает внимание специалистов центральной и региональной академической, вузовской и отраслевой науки (ИМГРЭ Мингео и АН СССР, ИМЕТ им. А. А. Байкова, МИСИС, Институты химии твердого тела и металлургии УрО РАН, ИХТРЭМС КНЦ РАН, ВИМС и др.) России и Казахстана. На лабораторном

уровне разработаны различные технологические способы (спекательные, пиро- и гидрометаллургические, экстракционные и др.) извлечения из КШ содержащихся в них полезных и экологически лимитируемых компонентов, включая примеси радионуклидов [5].

Таблица 1

Содержание и запасы скандия в красных шламах РУСАЛ [10]

Завод	Sc ₂ O ₃ , г/т	Красный шлак – объемы, млн т	Sc ₂ O ₃ – запасы, т
БАЗ	180	60	7000
УАЗ	140	66	7000
Бокситогорск	до 350	20	до 7500

Поликомпонентный состав КШ и высокое содержание в них щелочи (до 6–8 кг Na₂O на 1 м³ пульпы при pH > 10) позволяют рассматривать их, с одной стороны, как техногенный редкометалльный «клондайк», а с другой – как источник экологического неблагополучия с непредсказуемыми медико-экологическими и аварийно-катастрофическими последствиями. Иллюстрацией последних служит прорыв дамбы шламохранилища глиноземного завода в Венгрии 4.10.2010 г.: вытекло 1,7 млн т токсичной красной пульпы на площадь порядка 40 км², включая Дунай и 7 жилых поселков. Следует заметить, что в России рекультивируется крайне незначительная часть хранилищ КШ. Их обводненность представляет собой потенциальную угрозу питьевому водоснабжению и растительному покрову из-за повышенных содержаний Fe, Ti, V, Cr, Hg и естественных радионуклидов. Поэтому радикальным средством предотвращения экологически опасного воздействия КШ на среду обитания может быть только их полная комплексная переработка с извлечением наиболее ценных микрокомпонентов – спутников алюминия.

В настоящее время в ООО «ИТЦ РУСАЛ» разработана рациональная технологическая схема и созданы опытно-промышленные установки для выпуска товарной скандиевой продукции за счет глубокой переработки КШ – от Sc₂O₃ до Al-2%Sc-лигатуры, соответствующей ГОСТ Р53777-2010 [10]. Впервые в мире и в нашей стране на базе собственного скандийсодержащего техногенного сырья (32,5 тыс. т Sc₂O₃ в КШ и 60 тыс. т в бокситах) осуществляется переход от лабораторных технологий к промышленным, включая производство особо ценной металлопродукции (лигатур и алюмоскандиевых сплавов с содержанием 1 кг/т Sc).

Технологическая схема (рис.) включает выщелачивание скандия из красного шлама в избытке карбоната и гидрокарбоната натрия и получение производного раствора, сорбцию и десорбцию маточного раствора гидролизом с использованием ионообменной смолы, фильтрацию с получением скандиевого концентрата (20–60% Sc₂O₃), его очистку и осаждение гидролизом при сквозном извлечении из КШ 30–35%. Процесс получения товарного Sc₂O₃ из Sc-концентрата включает [10]: селективное выщелачивание Sc из Sc-концентрата раствором H₂SO₄; осаждение двойного сульфата скандия Na₃Sc(SO₄)₃·5H₂O посредством добавления Na₂SO₄; растворение Na₃Sc(SO₄)₃·5H₂O в воде и осаждение из полученного раствора примесей посредством добавления соединений бария; осаждение Sc(OH)₃ из очищенного от примесей Sc-содержащего раствора посредством обработки раствором щелочи; получение оксалата скандия Sc₂(C₂O₄)₃; термическое разложение Sc₂(C₂O₄)₃ с получением Sc₂O₃.

Наработанные опытные партии Sc₂O₃ испытаны у потенциальных потребителей, составлено ТЭО создания промышленного производства.

Отходы обогащения титаномагнетитовых руд ОА «Качканарский ГОК» холдинга «Евраз» также представляют собой объемный возобновляемый техногенный ресурс скандия. Ежегодно в шламонакопитель поступает 30–35 млн т отходов, в составе которых в силикатной части хвостов ММС накапливаются пироксены (~75%) – носители скандия. Среднее содержание скандия в хвостах достигает 65 г/т, основная доля которого (до 90%) (100–150 г/т) связана с диопсидом [11].

Различными способами, включая наиболее эффективный серноокислотный с последующей экстракцией, на лабораторном уровне было достигнуто извлечение скандия из пироксенов от 55 до 70–75% с получением Sc₂O₃ чистотой 99,99%. В 1991 г. на опытно-промышленной установке ГОКа экстракционными методами был получен товарный продукт ОС-99,0 и обоснована возможность его производства до 30 т/год.

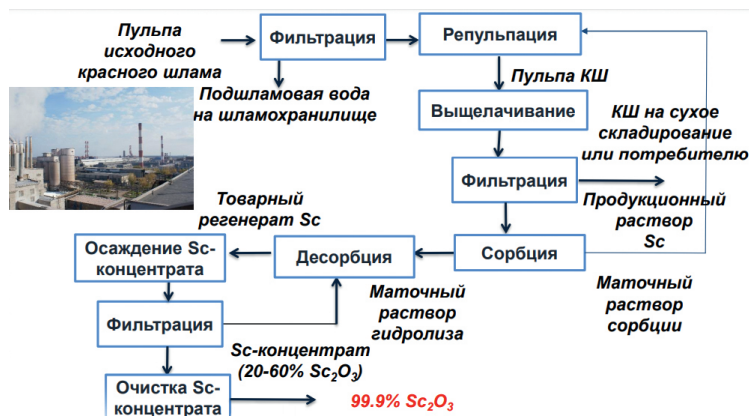


Рис. Принципиальная технологическая схема опытно-промышленного производства скандиевой продукции ООО «ИТЦ РУСАЛ»

Гранатовые руды Карелии – потенциально перспективный минерально-сырьевой источник скандия. В качестве принципиально нового перспективного вида скандийсодержащего сырья впервые в мире изучены и оцениваются с геотехнологических позиций гранатовые руды Карелии [5, 12]. Их логистическая доступность, обогащенность скандием и принципиальная химико-технологическая возможность глубокой переработки с извлечением комплекса высоколиквидных редких металлов на базе действующих производств, разведанных запасов и прогнозных ресурсов ориентируют на изложение результатов авторских минералого-геохимических исследований и практических рекомендаций.

Карельский гранат с 30-х годов прошлого столетия привлекал внимание как природный материал, пригодный для изготовления абразивов и использования в иных целях [13]. В ходе создания его МСБ многочисленные гранатоворудные объекты были выявлены на территории в границах Лоухского (месторождение Нигрозеро; проявления Левин Бор, Западная Плотина, Варацкое, Слюдозерское (Запарногубское), участок Гранатовый (Энгозерское), Высота-181 (Шариваара), Униярви и др.), Кемского (месторождения: Тербеостров, Еловый Наволок, Солохина Луда; проявления: Кислячиха, Кожручейское), Беломорского (проявления Кузостровское, Удинское, Слюдяноборское), Питкярантского (месторождение Кительское) муниципальных районов. На изученных с различной детальностью проявлениях и месторождениях запасы и прогнозные ресурсы граната составляют не менее 49,2 млн т. Более восьмидесяти лет они остаются невостребованными.

Наличие сведений о значительной сырьевой базе и особенностях микрокомпонентного состава граната способствовало организации систематического изучения его в качестве источника скандия и иттриевоземельных металлов [5]. Пробоподготовка и определение химического состава выполнены в Аналитическом центре Института геологии КарНЦ РАН. Мономинеральные фракции граната выделены из 112 образцов горных пород массой 0,3–60 кг с применением электромагнитной и магнитной сепарации, ультразвуковой обработки и тяжелых жидкостей. Содержание микрокомпонентов определено с использованием квадрупольного масс-спектрометра X-SERIES 2 (Thermo Fisher Scientific) с приставкой UP-266 MACRO (New Wave Research): в минеральных индивидах – методом LA-ICP MS, в мономинеральных концентратах – методом ICP MS. Контроль проведен по стандартным образцам СГД-1 и ВНВО-2; погрешность определения скандия – не более 13%, TR – 4,5–10%.

Гранат из чупинской свиты гнейсов наиболее обширного северокарельского ареала характеризуется по образцам, отобраным на площадях Лоухского, Плотинского, Малиновараккского, Тэдинского нерудных пегматитовых полей.

Пробы граната наиболее обширного ареала Северной Карелии отобраны из вмещающих пород чупинской свиты гнейсов в районах локализаций Лоухского, Плотинского, Малиновараккского и Тэдинского полей нерудных пегматитов, разведанных и эксплуатировавшихся на слюду-мусковит и к. п. ш. Здесь в гранате главных минеральных фаций гнейсов среднее содержание оксидов РМ (г/т) варьирует в диапазонах: Sc_2O_3 – 211–307; Y_2O_3 – 142–309; TR_2O_3 – 245–485; YTR_2O_3 – 224–467. Гранату сиалических пород кемско-беломорской площади (образцы из окрестностей

Удинского месторождения) свойственны следующие средние содержания (г/т): Sc_2O_3 – 227; Y_2O_3 – 213; TR_2O_3 – 319; YTR_2O_3 – 299. Гранат из руд в апобазитовых разновидностях беломорид с месторождения Тербеостров содержит в среднем (г/т): Sc_2O_3 – 145; Y_2O_3 – 229; TR_2O_3 – 341; YTR_2O_3 – 337, а с участка Гранатовый: Sc_2O_3 – 147; Y_2O_3 – 119; TR_2O_3 – 188; YTR_3O_3 – 177.

В Северном Приладожье с использованием образцов руд месторождения Кительское и силлиманит-гранат-биотитовых сланцев его обрамления установлены средние содержания (г/т): Sc_2O_3 – 272; Y_2O_3 – 385; TR_2O_3 – 608; YTR_2O_3 – 585.

Эти данные о микроэлементном составе гранатов [5, 12] позволяют определить главные и сопутствующие полезные компоненты, используя для этого принятые значения минимального промышленного содержания в рудах: Sc_2O_3 – 0,01%, TR_2O_3 – 0,2%. В изученных гранатах содержание Sc_2O_3 значительно превышает минимальное промышленное, в то время как суммарное количество TR_2O_3 – меньше 0,2%. Следовательно, Sc является главным полезным компонентом, а TR – сопутствующим. По содержаниям U и Th гранат слаборадиоактивен, его концентратам свойственны близкие к фоновым значения удельной эффективной активности естественных радионуклидов (${}^{226}Ra$, ${}^{232}Th$, ${}^{40}K$) – 13–19 Бк/кг.

Наиболее крупными месторождениями гранатовых руд в Карелии являются Энгозерское (участок Гранатовый), Удинское и Тербеостров с запасами граната, подсчитанными по категориям C1 + C2 – соответственно 36,2 млн т, 4,8 млн т и 562 740 т [12, 14]. Кроме того, учтены прогнозные ресурсы граната в месторождениях Кожручейском (1,008 млн т), Кузостровском (800 тыс. т) и Западная Плотина (500 тыс. т). Согласно результатам изучения содержаний скандия и сопутствующих редкоземельных элементов прогнозные ресурсы редких металлов в этих месторождениях приведены в таблице 2 [5].

Таблица 2

Прогнозные ресурсы скандия и РЗМ в месторождениях Карелии с утвержденными запасами и учтенными ресурсами граната с использованием результатов изучения содержаний редких металлов (авторская экспертная оценка)

№	Месторождения	Прогнозные ресурсы редких металлов, т			
		Sc_2O_3	Y_2O_3	TR_2O_3	YTR_2O_3
1	Энгозеро (участок Гранатовый)	5338	4297	6795	6409
2	Удинское	1088	1024	1531	1433
3	Тербеостров	82	129	192	190
4	Кожручейское	146	231	343	340
5	Кузостровское	181	171	255	239
6	Западная Плотина	105	123	193	193

В качестве полигона для разработки методики дифференцированной минералого-геохимической оценки гранатовых руд на редкие металлы был выбран участок Высота-181 в Северной Карелии, в пределах которого детальным картированием гранатсодержащих пород выделены разновидности и типы руд, опробованные и проанализированные на скандий и индивидуальные редкоземельные металлы [12]. Результаты аналитических исследований, позволившие оценить прогнозные ресурсы граната и связанных с ним редких металлов, приведены в таблице 3 [12].

Таблица 3

Прогнозные ресурсы граната и скандия в рудах месторождения Высота-181 (авторская экспертная оценка)

Разновидности руд	Гранатовые		Ставролит-кианит-гранатовые	Кианит-мусковит-гранатовые и мусковит-гранатовые	Суммарные ресурсы
	Мафические	Сиалические			
Среднее содержание граната в руде, %	14	12	13,4–19,6	10,7–19,6	–
Прогнозные ресурсы граната, т	5 581 760	297 810	795 240	4 540 030	11 210 840
Средние содержания Sc_2O_3 в гранате, г/т	72,24	177,31	194,03	196,48	–
Прогнозные ресурсы Sc_2O_3 , т	403,2	52,8	154,3	892,0	1099,2

Сопоставление данных таблиц 2 и 3, с одной стороны, свидетельствуют о потенциально-промышленном значении участка Высота-181 в качестве источника гранатового сырья и связанного с ним редкометалльного, а с другой – о близости прогнозируемых параметров этого нового типа скандиево-редкоземельного сырья с содержаниями и оценками перспектив извлечения скандия и иттриевоземельных металлов из вышерассмотренных техногенных источников.

Большинство гранатоворудных объектов Карелии по прогнозным ресурсам скандия, согласно принятой схеме ранжирования, соответствует мелким месторождениям ($\text{Sc}_3\text{O}_3 \leq 1$ тыс. т). Ресурсы Удинского и Гранатового участков отвечают рангу среднего месторождения (1–10 тыс. т Sc_2O_3), что существенно превышает утвержденные ГКЗ запасы Туганского титаново-цирконового месторождения (755 т), а также запасы наиболее богатого скандием и другими редкими металлами участка Буранный Томторского месторождения (балансовые – 563 т, забалансовые – 99,8 т).

Следует заметить, что гранатосодержащие гнейсы являются комплексными рудами нескольких промышленных минералов. Разработаны относительно простые технологические схемы извлечения из них качественных минеральных концентратов: гранатового, кианитового, кварц-полевошпатового, биотитового [13]. Кроме того, авторами начаты исследования уровней концентрации и закономерностей распределения галлия в кианитосодержащих породах и рудах Карелии и Кольского региона (Кейвы) в связи с принципиальными возможностями его попутного извлечения в случае решения актуальной задачи использования кианита (дистена) в этих регионах в качестве промышленного источника алюминия.

В справочной научной литературе приводятся данные о высоких содержаниях иттрия – до ≥ 2 кг/т в железистых гранатах группы альмандина $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$; синтезированы иттригранат с содержанием иттрия 57 кг/т, а также скандиевый и галлиевый гранаты. С этих позиций и с учетом результатов работы с ПО «Карелслюда» в 90-е годы по оценке возможностей комплексного использования нерудного пегматитового сырья центральных эксплуатируемых месторождений, а также ознакомления с гранатосодержащим сырьем Питкярантской группы, включая Кительское месторождение, в начале 2000-х годов был опубликован прогноз о возможности обнаружения скандиево-редкоземельных гранатов в Карелии [15], что нашло подтверждение в публикуемых материалах специалистов Геологического института КарНЦ РАН.

Приведенные данные ориентируют на конкретизацию и развитие комплексных прикладных исследований высокоглиноземистых гранатовых руд Карельского и Кольского регионов в направлениях: выявления, изучения и оценки наиболее богатых скандием, иттриевоземельными металлами и галлием комплексных и легкодоступных участков крупных месторождений и самостоятельных, подобных участку Высота-181, как заслуживающих ускоренного промышленного освоения; проведения на их площади малообъемного минералого-геохимического картирования на Sc, редкие земли и галлий с составлением поминеральных балансов распределения редких металлов и составлением групповых проб, необходимых для выделения минеральных концентратов и проведения химико-технологических исследований; а также организацию этих исследований в целях разработки каскадной технологии извлечения из гранатовых концентратов конечной высоколиквидной редкометалльной продукции. При этом очевидна необходимость проведения маркетинга в целях реализации инвестиционной привлекательности новых перспективных типов месторождений особо ценных и дефицитных редких металлов на внутреннем российском и зарубежных рынках. Максимальная эффективность превращения ресурсов скандия, иттриевоземельных металлов и галлия в промышленно значимые месторождения попутных особо ценных компонентов может быть обеспечена развитием начатого авторами корпоративного взаимодействия между академической, вузовской и отраслевой наукой с привлечением в качестве промышленных партнеров ОК «РУСАЛ» [16] и предприятий госкорпорации «РОСТЕХ».

Список литературы

1. Мелентьев Г. Б., Тарасов А. В. Рассеянные редкие металлы России: ресурсы и перспективы попутного производства гафния, скандия, индия // Сб. матер. конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ – 2017». М.: Институт ГИНЦВЕТМЕТ, 2017. С. 36–49.
2. URL: <http://scale-projekt.eu/wp-content/uploads/2018/12/2-I.-Grandfield-Outlook-Scandium-Market.pdf>.
3. Поликашина Н. С., Торикова М. В. Устранение дефицита редких металлов в России за счет попутного извлечения их из техногенного и комплексного сырья // Сб. матер. конф. «Роль и место мелко- и среднемасштабных геохимических работ в системе геологического изучения недр». Т. 1. М.: ИМГРЭ, 2018. С. 58–65.

4. Борисенко Л. Ф. Скандий: Основные черты геохимии, минералогии и генетические типы месторождений. М.: АН СССР, 1961. 128 с.
5. Ручьев А. М. Карельский гранат – перспективный источник скандия и редкоземельных металлов // Труды Карельского НЦ РАН. 2017. № 11. С. 30–42.
6. Яценко С. П., Пасечник Л. А. Скандий: наука и технологии. Институт химии твердого тела УрО РАН. Екатеринбург: Уральский ун-т, 2016. 364 с.
7. Мелентьев Г. Б. Парагенетические ассоциации и типоморфные особенности «экзотических» промышленно-ценных минералов редкометалльных производных гранитовых, нефелин-сиенитовых и карбонатитовых комплексов и их роль в оценке качества поликомпонентного сырья // Сб. статей X Российского семинара по технологической минералогии в получении конечных продуктов передела минерального сырья. Петрозаводск: ГИ КарНЦ РАН, 2016. С. 24–42.
8. Сафуанова Н. А., Шумейков В. Н., Коленкова М. А. и др. Поведение циркония и скандия при сульфатизации Ковдорского бадделейта // Специальные вопросы атомной науки и техники. Сер. Технология редких, рассеянных и радиоактивных металлов. 1981. Вып. 1 (18).
9. Пат. 2257349 РФ. Способ переработки бадделейтового концентрата / Лебедев В. Н. Опубл. 27.07.2005. Бюлл. № 21.
10. Петракова О. В., Козырев А. Б., Панов А. В. и др. Красные шламы – перспективный источник скандия: от лаборатории – к промышленному производству // Сб. докл. конф. «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий: освоение, воспроизводство, использование». М.: ВИМС, 2019.
11. Борисенко Л. Ф., Еремин И. Я., Усков Е. Л. Роль скандия в повышении комплексного использования титано-магнетитовых руд // Горная промышленность. 1997. № 1. С. 51–55.
12. Никифоров А. Г., Ручьев А. М. Ресурсы граната и редких металлов на рудопоявлении Высота-181 (Северная Карелия) // Труды КарНЦ РАН. 2019. № 10. С. 30–42.
13. Щипцов В. В., Бубнова Т. П., Скамницкая Л. С. и др. Гранатовые руды Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2009. 208 с.
14. Минерально-сырьевая база Республики Карелия // под ред. В. П. Михайлова, В. Н. Аминова. Кн. 2. Неметаллические полезные ископаемые. Подземные воды и лечебные грязи. Петрозаводск: Карелия, 2006. 356 с.
15. Мелентьев Г. Б. Редкоземельный ресурс инновационного развития российских производств: состояние и перспективы // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. 2013. № 3 (119). С. 82–94.
16. РУСАЛ: экотехнологии и скандиевый проект. Интервью с техническим директором объединенной компании В. Манном // Редкие Земли. 2017. Вып. 1 (8). С. 98–103.

УДК 621.771.25+621.746.047

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ И ВЫБОР МАТЕРИАЛА БОЙКОВ УСТАНОВКИ НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ И ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТАЛЬНЫХ ЛИСТОВ

О. С. Лехов¹, А. В. Михалев², М. М. Шевелев², Д. Х. Биаллов¹

(1 – Российский государственный профессионально-педагогический университет, г. Екатеринбург, Россия, txlehov38@yandex.ru;

2 – ОАО «Уральский трубный завод», г. Первоуральск, Свердловская обл., Россия)

Разработана ресурсосберегающая и компактная установка совмещенного процесса непрерывного литья и деформации для производства стальных листов [1]. Участок опытной установки непрерывного литья и деформации ОАО «Уральский трубный завод» показан на рисунке 1. Сечение рабочей полости медного водоохлаждаемого кристаллизатора 60×180 мм, высота – 800 мм. Максимальное усилие деформирования – 2000 МПа. Угловая скорость вращения эксцентриковых валов – 110 мин⁻¹. Скорость вытягивания слитка из кристаллизатора – 2,5 м/мин. Мощность приводного электродвигателя – 200 кВт.

Совмещенный процесс непрерывного литья и деформации включает литье металла с образованием затвердевшей оболочки с жидкой фазой на выходе из кристаллизатора. На втором этапе бойки установки из оболочки формируют тонкий сляб, обжимают его с высокой степенью деформации и калибруют стальной лист. Одновременно с деформацией сляба бойки установки обе-

спечивают его подачу на величину эксцентриситета эксцентриковых валов. Особенности циклического процесса деформации бойками оболочки с жидкой фазой обеспечивают механическое перемешивание жидкого металла на этапе кристаллизации с выдавливанием неметаллических включений из конуса жидкой фазы, а высокие сжимающие напряжения в очаге деформации тонкого сляба обеспечивают достаточную проработку литой структуры непрерывно-литого металла и получение однородной и мелкозернистой структуры готового стального листа. Для обеспечения требуемой производительности установки имеется тянущее устройство, которое во время отхода бойков от сляба удерживает и подает сляб на заданную величину в направлении выхода из установки.



Рис. 1. Участок непрерывного литья и деформации ОАО «Уральский трубный завод»:
1 – индукционная печь; 2 – электродвигатель постоянного тока; 3 – редуктор-синхронизатор;
4 – станина установки

Рассмотрим конструктивные особенности установки непрерывного литья и деформации. Установка имеет новый водоохлаждаемый кристаллизатор, у которого боковые медные стенки выполнены в виде полукруга с радиусом, равным половине расстояния между широкими стенками кристаллизатора, что позволяет снизить уровень растягивающих деформаций в узкой стенке стальной оболочки с жидкой фазой при ее гибке в процессе формирования тонкого сляба.

На специальных направляющих станины установлен кристаллизатор, который с помощью штанг и пружин находится в постоянном контакте с подвижными бойками, благодаря чему совершает вертикальные колебания с частотой, равной угловой скорости эксцентриковых валов установки. Блочная конструкция установки позволяет осуществить быструю смену кристаллизаторов, чтобы получать листы из стали заданной ширины. Регулирование толщины листа от 3 до 22 мм путем перемещения бойков выполняется клиновыми механизмами, установленными на суппортах установки. Для обоснованного выбора технологических параметров и материала бойков необходимо определить напряженное состояние системы бойки-полоса при получении на установке стальных листов.

Рассмотрим процесс получения листа сечением 3×2250 мм из стали 09Г2С. Толщина полосы после смыкания широких стенок оболочки с жидкой фазой равна 30 мм, т.е. обжимается тонкий сляб со степенью деформации за проход, равной 90%. Температуру внешней поверхности сляба принимаем равную 1200 °С, а в его осевой зоне – 1450 °С.

Материал бойка – сталь 45ХНМ. Теплофизические свойства данной стали даны в работе [2]. Толщина бойка по верхней поверхности – 70 мм. Длина наклонной части бойка – 220 мм, а калибрующего участка – 60 мм. Угол наклона рабочей поверхности бойка – 12,5°.

Для определения напряженно-деформированного состояния металла в очаге циклической деформации поставлена и решена задача упруго-пластичности методом конечных элементов с использованием пакета ANSYS [1–3]. На рисунке 2 приведена эпюра контактных напряжений по линии контакта очага деформации с бойком при получении листов толщиной 8 мм из стали 09Г2С на установке непрерывного литья и деформации.

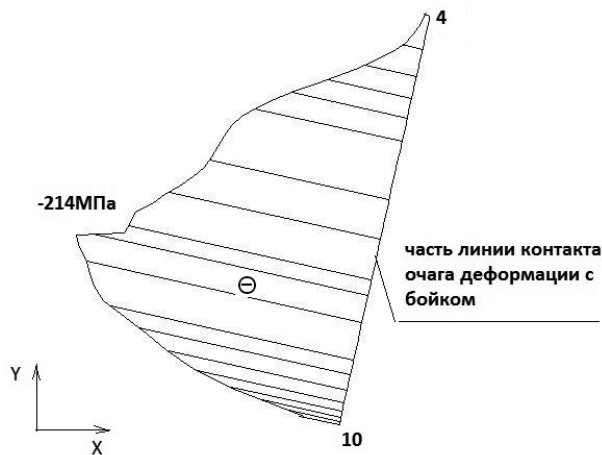


Рис. 2. Характер напряжений по оси OX на части линии контакта очага деформации с бойком

На следующем этапе расчета определено температурное поле бойков установки на основе решения уравнения нестационарной теплопроводности методом конечных элементов в объемной постановке с использованием пакета ANSYS [2, 3]. При расчете температурного поля приняты следующие граничные условия:

- на рабочую поверхность бойка во время обжатия сляба действует плотность теплового потока – 4 МВт/м²;
- во время холостого хода при охлаждении бойков водой эффективный коэффициент теплоотдачи – 2000 Вт/(м²·К) [2].

Из расчета следует, что от воздействия теплового потока и последующего охлаждения бойков водой максимальная температура на поверхности контакта при обжатии сляба достигает величины 520 °С, затем, на глубине 2,5 мм, она снижается до 120 °С [2]. Для рассчитанных полей температур были определены величины осевых (SX, SY, SZ) и эквивалентных (SEQV) термоупругих напряжений, возникающих в бойках при обжатии сляба (рис. 3).

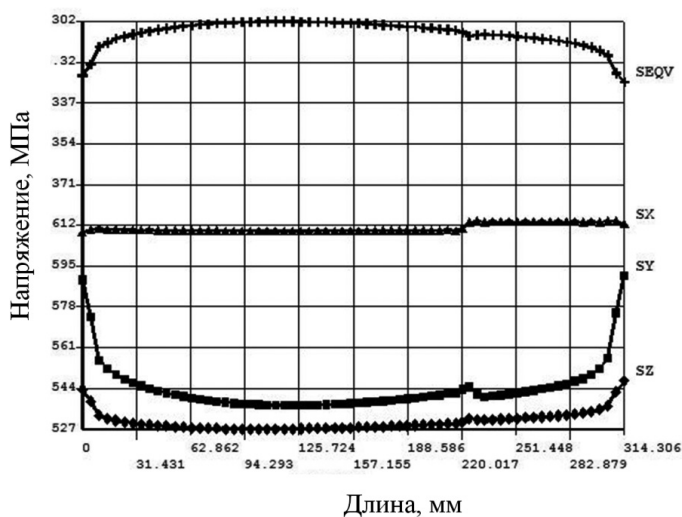


Рис. 3. Характер термоупругих напряжений на контактной поверхности от воздействия на боек температурного поля в конце обжатия сляба

При обжатии сляба наибольшие сжимающие термоупругие напряжения возникают на контактной поверхности бойков в направлении осей Y и Z, они соответственно равны минус 825 МПа и минус 915 МПа. В связи с этим важно установить зависимость сжимающих термоупругих напряжений в бойках установки от температуры их контактной поверхности. В результате расчета получен график зависимости сжимающих осевых термоупругих напряжений в бойках от температуры их контактной поверхности (рис. 4).

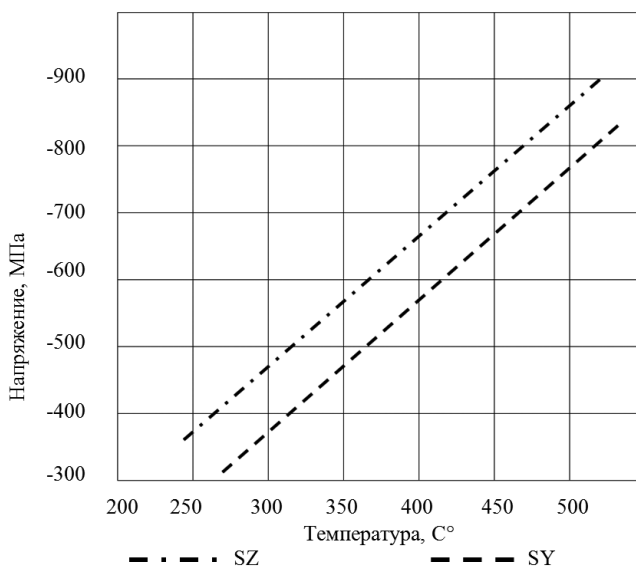


Рис. 4. Зависимость осевых сжимающих термоупругих напряжений в бойках от температуры контактной поверхности при обжатии сляба

Этот график позволяет по экспериментально замеренным температурам контактных поверхностей бойков установки оценить уровень термоупругих напряжений и обоснованно выбрать материал бойков.

В результате замера температур контактной поверхности бойков опытной установки непрерывного литья и деформации после выхода из них стальной полосы установлено, что она в отдельных случаях может достигать 500 °C. При этой температуре величина сжимающих термоупругих напряжений на контактной поверхности бойков достигает минус 860 МПа. С учетом этого бойки опытной установки изготовлены из стали 4Х4ВМФС. Эта штамповая сталь имеет повышенную стойкость к образованию трещин разгара, предел текучести которой при температуре 500 °C равен 1309 МПа, что значительно превышает величину максимальных термоупругих напряжений.

В заключение следует отметить, что определено напряженное состояние системы бойки-полоса и установлены закономерности распределения в бойках термоупругих напряжений. Даны рекомендации по выбору материала бойков при получении стальных листов на установке непрерывного литья и деформации.

Список литературы

1. Лехов О. С., Михалев А. В. Установка совмещенного процесса непрерывного литья и деформации для производства листов из стали для сварных труб. Теория и расчет. Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2017. 151 с.
2. Лехов О. С., Михалев А. В., Шевелев М. М. Напряжения в системе бойки-полоса при получении листов из стали на установке непрерывного литья и деформации. Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2018. 125 с.
3. ANSYS. Structural Analysis Guide. Rel. 15.0.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ: КРАТКИЙ ОБЗОР

Д. В. Зиновеев¹, Л. А. Пасечник², М. А. Федотов¹, В. Г. Дюбанов¹, А. А. Алпатов¹

*(1 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия, dzinoveev@imet.ac.ru,*

2 – ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru)

Истощение запасов высококачественных руд приводит к необходимости вовлечения в хозяйственный оборот комплексных руд и техногенного сырья. При этом извлечение ценных компонентов преимущественно из техногенного сырья целесообразно как с экономической, так и с экологической точек зрения. Вовлечение в хозяйственный оборот техногенных месторождений позволит сократить затраты за счет исключения расходов на поиск и разведку месторождения, извлечение руды из недр и на транспортировку сырья к месту переработки, а также повысить рентабельность производства за счет комплексности переработки руды и освободить занимаемые техногенным месторождением земли для их использования в хозяйстве, исключив дополнительное загрязнение окружающей среды [1].

Алюминиевой промышленностью сформированы и ежегодно пополняются в процессе получения глинозема крупные техногенные месторождения красных шламов, которые могут быть отнесены к комплексным железо-глиноземистым рудам. По данным компании РУСАЛ, ежегодно в 2014–2018 годах на ее заводах образовывалось 12–12,6 млн т этих отходов, при этом переработке подвергалось лишь около 10–11% от образуемого количества, а остальное размещалось в шламохранилищах (рис. 1).

Красные шламы имеют сложный химико-минералогический состав и содержат до 60% оксидов железа, до 20% оксидов алюминия, до 10% оксидов кальция, около 8% оксидов титана и оксидов кремния, до 1700 мг/кг редкоземельных элементов (РЗЭ), в том числе до 150 г/т скандия, 80 г/т галлия, 200 г/т иттрия, а также 60 г/т урана и 30 г/т тория [3]. Практически все эти элементы, кроме железа, могут быть эффективно извлечены только методами гидрометаллургии, поэтому в данной работе представлен краткий обзор применения этих методов для переработки красных шламов.



Рис. 1. Объем красных шламов, образовавшихся при производстве глинозема в 2014–2018 гг., млн т. [2]

Выщелачивание щелочными растворами. Рациональным способом рециклинга красных шламов является извлечение глинозема и натрия щелочными растворами, так как эти процессы могут быть легко интегрированы в основной технологический цикл производства глинозема. На рисунке 2 представлены технологические варианты щелочных методов.

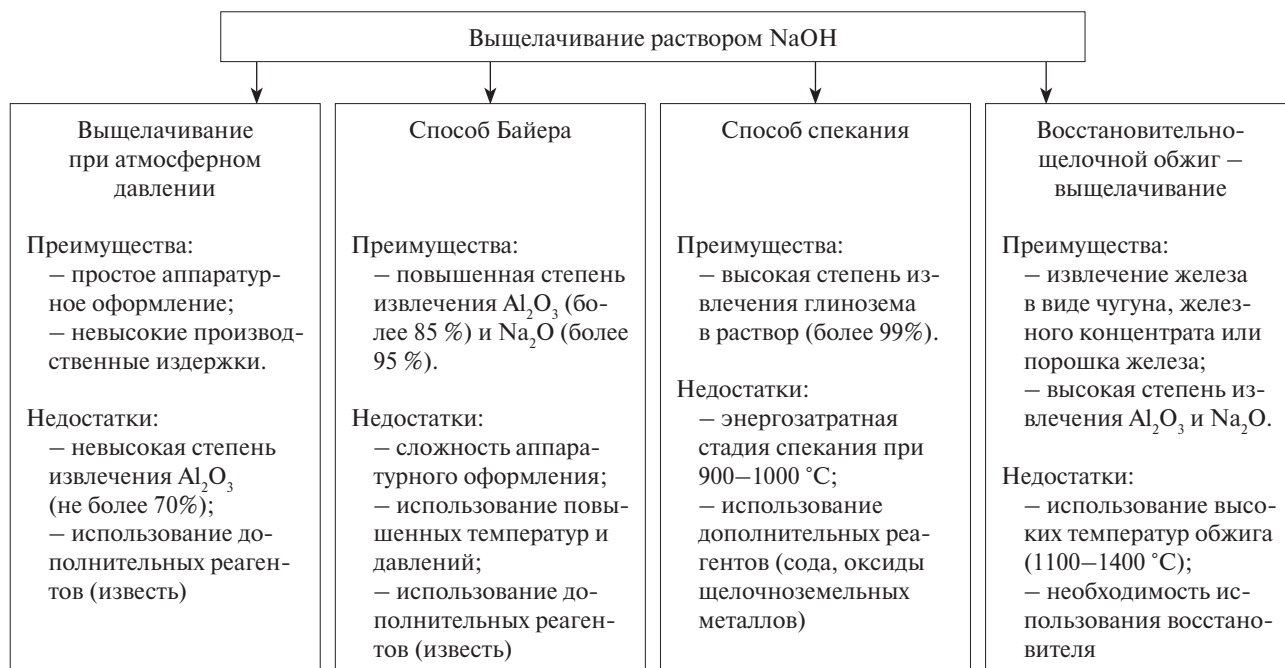


Рис. 2. Способы извлечения алюминия и натрия из красных шламов щелочными растворами

Щелочное вскрытие позволяет сравнительно легко доизвлекать из красных шламов алюминий, находящийся в легкорастворимой форме. Однако для повышения степени его извлечения необходимо перевести алюминий из труднорастворимых в щелочных растворах соединений в легкорастворимый алюминат натрия. С этой целью предложено использование добавок соды и извести, а дополнительное введение восстановителя в процессе обжига позволяет восстановить железо с целью его последующего отделения методом магнитной сепарации или переводом в чугун при повышенных температурах процесса.

Выщелачивание минеральными кислотами. Использование кислотных методов позволяет извлекать из красных шламов, наряду с алюминием и титаном, скандий и другие редкоземельные элементы. Поэтому в последние годы усилия большого количества исследователей направлены на поиск оптимальной технологии кислотного извлечения из красных шламов этих элементов [4, 5]. Основные кислотные способы описаны в таблице.

Таблица

Кислотные методы переработки красных шламов

Метод	Результат	Недостатки
Солянокислотное выщелачивание при атмосферном давлении	Извлечение в раствор, %: Al – более 96, Fe – более 96, Ti – 59, Ga – 34,8, Sc – 48, Nd – 65	Низкая селективность, невысокое извлечение скандия и титана
Многостадийная обработка концентрированной соляной кислотой	Содержание в растворе, мг/л: Sc – 19, Y – 19, La – 18, Nd – 17, Fe – 7, Al – 12,5	Длительная обработка (5 циклов по 48 часов), высокий расход воды
Сернокислотное выщелачивание при атмосферном давлении	Извлечение в раствор, %: Ti – 67–70, Al – 72–75, Fe – 90, Ga – 28,6, Sc – 40–90, La – 64, Ce – 80, Nd – 55	Образование силикогеля, низкая селективность
Многостадийная сульфатизация концентрированной H_2SO_4	Содержание в растворе, мг/л: Sc – 14, Y – 2,5, La – 7,6, Nd – 5,3, Fe – 10, Al – 12	Длительная обработка (5 циклов по 48 часов), высокое потребление воды
Высокотемпературная сульфатизация концентрированной H_2SO_4 , водное выщелачивание	Извлечение после обжига при 70 °С: 70% Sc, менее 10% Ti и 3% Si; после обжига при 850 °С: 90% Sc	Многостадийность, высокие затраты энергии

Метод	Результат	Недостатки
Восстановительно-щелочной обжиг, магнитная сепарация, выщелачивание H_3PO_4 , автоклавное выщелачивание NaOH	Извлечение железа более 90%, отделение более 78% SiO_2 , 44% остаточного Fe_2O_3 , на стадии выщелачивания H_3PO_4 , извлечение более 95% Al_2O_3 на второй стадии	Многостадийность, высокие затраты энергии
Двухстадийная обработка H_2SO_4 при 80 °С и 120 °С, щелочной обжиг твердого остатка, водное выщелачивание	Содержание в остатке: 84% TiO_2 , 5,4% Fe_2O_3 , 3–4% ZrO_2 , 0,55% Al_2O_3 , 12% Nb_2O_5 , 0,08% V_2O_5	Многостадийность, низкая селективность
Выщелачивание HNO_3 при атмосферном давлении	Извлечение, %: 27,9 – Ga, 48 – Sc, 74 – Nd	Низкая селективность

В настоящее время широко изучается прямое выщелачивание ценных элементов из красных шламов наиболее распространенными кислотами, такими как H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и H_3PO_4 , а также их смесями. Показано, что серная кислота обладает достаточно высокой селективностью по отношению к скандию и титану, а использование солянокислого выщелачивания позволяет эффективно переводить в раствор алюминий, железо и РЗЭ, за исключением скандия. Увеличение количества стадий обработки и использование ультразвука позволяет значительно повысить эффективность выщелачивания. Хорошо исследован процесс сульфатизации красного шлама концентрированной серной кислотой, который позволяет селективно извлекать более 90% скандия без образования силикогеля. Фосфорнокислое выщелачивание остатка после извлечения из красных шламов железа пирометаллургическими методами позволяет эффективно отделять кремний от остальных редкоземельных металлов, что положительно сказывается на дальнейшем выделении РЗЭ из раствора.

Использование органических растворителей. В качестве альтернативы неорганическим средам предложено использование ряда органических растворителей для извлечения ценных компонентов из красных шламов. Их использование позволяет избежать образования большого количества отработанных растворов, которые также необходимо утилизировать, что позволяет снизить нагрузку на окружающую среду. Предложенные растворители представлены на рисунке 3.

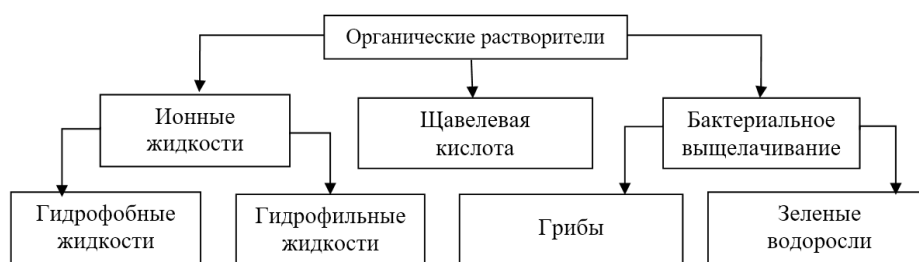


Рис. 3. Органические растворители, предложенные для переработки красных шламов

Выщелачивание щавелевой кислотой (с предварительной обработкой HCl) является одним из немногих способов в гидрометаллургии, позволяющим селективно извлекать железо без значительного растворения алюминия. После обработки восстановителем железо в выщелоченном растворе полностью превращалось в осадок оксалата железа (II), из которого могут быть получены как сульфаты железа, так и гематит с чистотой более 98%.

Выщелачивание красных шламов гидрофильными ($[\text{Emim}][\text{HSO}_4]$) и гидрофобными (NBetTf_2N) ионными жидкостями показало, что применение первых позволяет растворять при повышенных (до 200 °С) температурах основные металлы и РЗЭ с высокими выходами – скандия (до 75%), железа (100%) и титана (90%). Тогда как процесс гидрофобного выщелачивания приводит к избирательному растворению РЗЭ (до 70–85%) при низкой степени извлечения железа (3%) [6].

Биовыщелачиванием грибом *Aspergillus niger* достигнуто извлечение 69,8% Al, 60% Ti и 25,4% Fe при начальной концентрации красного шлама 1% и выдержке его в смеси с грибом течение 30 дней. В работе [7] показано, что зеленые водоросли, например, *Desmodesmus quadricauda* и *Parachlorella kessleri*, способны при взаимодействии с красным шламом накапливать в своем

организме лантаноиды, которые могут быть выделены в дальнейшем химическими способами. К недостаткам данных методов стоит отнести длительность процесса культивации микроорганизмов, а также самого процесса выщелачивания, низкую селективность и образование больших объемов отработанных пульп, содержащих не более 1–5% красных шламов.

Извлечение элементов из растворов выщелачивания. Для селективного извлечения или разделения металлов из растворов кислотного вскрытия красных шламов применяют экстракционные системы не смешивающихся с водой органических растворителей, содержащих комплексообразующие реагенты [8, 9]. В настоящее время изученными и доступными экстрагентами являются трибутилфосфат (ТБФ), три-*n*-октилфосфин оксид (ТОФО), этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК или P204), амилфосфонаты, четвертичные аммониевые соли с алифатическими заместителями, кислородосодержащие сложные эфиры, спирты и кетоны в виде растворов в керосине, толуоле, октаноле, трихлорметане и других углеводородах.

Применение сорбционных процессов при переработке красных шламов предусматривает селективное извлечение целевых элементов материалами на основе инертной полимерной матрицы или неорганических окси-гидроксидных соединений из растворов выщелачивания в основном кислотных (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и их смеси) либо выщелачивание из пульп, содержащих одновременно шлам и сорбент в дисперсионной водной среде [10, 3]. В настоящее время разработаны разнообразные катионообменные иониты, аниониты и хелатообразующие смолы, содержащие органические фосфорные, фосфиновые, карбоновые, сульфоновые, нитро-, amino- и другие функциональные группы и их сочетания ($-POOH$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-NH_2$ и др.), селективные к одному или группе ионов. При коллективном извлечении металлов из многокомпонентных растворов их последующее разделение осуществляется десорбцией либо другими методами.

Карбонизация красных шламов. Выполнен большой комплекс исследований по селективному извлечению скандия, титана и циркония из красных шламов путем газации пульпы отходящими газами печей спекания боксита или при пропускании газа CO_2 через раствор карбоната натрия при температурах 40–50 °С. Таким способом можно сравнительно легко извлекать до 60% скандия. Варианты процессов карбонатного комплексования скандия, циркония и титана с получением чистых соединений отработаны на опытно-промышленных установках [11, 12]. Этот метод также может быть применен для нейтрализации перед консервацией шламов и для утилизации парниковых газов.

Выводы. На сегодняшний день разработано большое количество методов извлечения всех ценных компонентов из красных шламов. Выбор подходящего метода должен быть обоснован для каждого предприятия в зависимости от состава шлама, наличия оборудования, конъюнктуры рынка и других параметров. При этом сравнительная оценка выручки от реализации некоторых схем извлечения редких элементов из красных шламов показала, что самая низкая выручка образуется при прямом выщелачивании элементов [13].

Таким образом, наиболее оптимальным на сегодняшний день решением являются комплексные процессы с применением пирометаллургических методов для восстановления железа, в результате чего хвосты или шлаки обогащаются ценными компонентами, после чего алюминий может быть извлечен щелочными растворами, а титан и редкоземельные элементы кислотным выщелачиванием. Применение подходов, направленных на селективное извлечение редкоземельных элементов, в частности использование ионных жидкостей и биовыщелачивания, может быть экономически целесообразным, но требует дальнейших исследований и не решает проблемы утилизации всей массы шлама.

Доклад подготовлен по результатам работы, выполненной по программе Президиума РАН №39 (№ АААА-А18-118031490064-3).

Список литературы

1. Рыжова Л. П., Носова Е. В. К вопросу эффективности отработки техногенных месторождений рудных полезных ископаемых // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № 8. С. 49–55.
2. Набирая темп. Отчет об устойчивом развитии. 2018. 176 с. [Электронный ресурс]. URL: https://rusal.ru/upload/archive/SR_RUSAL_2018RUS_final.pdf (дата обращения: 27.04.2020).
3. Smirnov D. I., Molchanova T. V. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production // Hydrometallurgy. 1997. Vol. 45, № 3. P. 249–259.

4. Akcil A. et al. Overview On Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2018. Vol. 39, № 3. P. 145–151.
5. Binnemans K. et al. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review // J. Clean. Prod. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 99. P. 17–38.
6. Bonomi C. et al. Ionometallurgical Leaching Process of Bauxite Residue: a Comparison between Hydrophilic and Hydrophobic Ionic Liquids // Proc. 35th Int. ICSOBA Conf. Hamburg, Ger. 2–5 Oct. 2017. № 636876. P. 1–8.
7. Čížková, M. et al. Bio-mining of Lanthanides from Red Mud by Green Microalgae // Molecules, 2019. Vol. 24. P. 1–19.
8. Suss A. et al. Specific features of scandium behavior during sodium bicarbonate digestion of red mud // Light Metals – 2018. 2018. ed. Martin O. Cham: Springer International Publishing. P. 165–173.
9. Zhang X. et al. Stripping of Fe (III) from Aliquat 336 by NaH_2PO_4 ; implication for rare-earth elements recovery from red mud // Sep. Sci. Technol. 2020. Vol. 39, № 3. P. 1–9.
10. Deep A., Malik P., Gupta B. Extraction and separation of Ti (IV) using thiophosphinic acids and its recovery from ilmenite and red mud // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36, № 4. P. 671–685.
11. Ujaczki É. Red mud as secondary source for critical raw materials – purification of rare earth elements by liquid/liquid extraction // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2017. Vol. 92, № 10. P. 2683–2690.
12. Пасечник Л. А. и др. Извлечение редких элементов из отвального шлама глиноземного производства с использованием отходящих газов печей спекания // Экология и промышленность России. 2013. № 6. С. 36–38.
13. Borra C.R. et al. Comparative Analysis of Processes for Recovery of Rare Earths from Bauxite Residue // Jom. 2016. Vol. 68, № 11. P. 2958–2962.

Раздел 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

НЕПОСРЕДСТВЕННЫЙ И ИНИЦИИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НИОБИЯ С КАДМИЕМ И СВИНЦОМ ОСАЖДЕНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

В. Н. Володин^{1,2}, Ю. Ж. Тулеушев², Е. А. Жаканбаев², С. А. Требухов¹, А. В. Ниценко¹, Н. М. Бурабаева¹
(1 – Satbayev University, Институт металлургии и обогащения, г. Алматы, Казахстан;
2 – Институт ядерной физики, г. Алматы, Казахстан)

К настоящему времени существует проблема синтеза интерметаллических соединений, составляющие которых имеют весьма большие различия в физических свойствах, таких как температура плавления, давление пара, плотность и т.п. Получение интерметаллидов тугоплавких и легкоплавких металлов, например, станнида ниобия Nb_3Sn , осуществляют диффузией при погружении металла с высокой температурой плавления в жидкую ванну второго металла. Вместе с тем при наличии твердых растворов металлов с концентрацией, соответствующей стехиометрическому соединению, температура инициирования реакции интерметаллизации может быть значительно снижена за счет снятия диффузионного фактора.

Одним из способов получения подобных твердых растворов является ионно-плазменное распыление и соосаждение ультрадисперсных частиц металлов в виде покрытия. Ранее таким методом авторами были получены твердые растворы на основе ниобия с кадмием и свинцом [1–3], и определены зависимости параметров решетки от концентрации компонентов в сплаве (рис. 1).

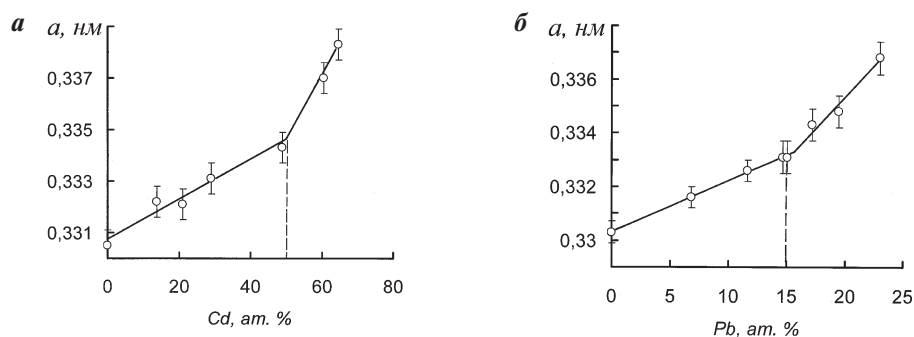


Рис. 1. Изменение параметра решетки ниобия от содержания в сплаве кадмия (а) и свинца (б)

При рассмотрении изменений параметра решетки ниобия от содержания кадмия в сплаве обнаружены два участка с линейной зависимостью в интервалах 0–50,0 ат. % и 50,0–64,5 ат. % Cd, что обусловлено изменением расположения атомов кадмия в элементарной ячейке. Пересечение линий соответствует концентрации кадмия в сплаве 50 ат. % и формально стехиометрии потенциального соединения $NbCd$. Однако дифрактометрические исследования показали наличие лишь фазы твердого раствора кадмия в ниобии. При увеличении концентрации кадмия до 68 ат. % в покрытии обнаружена неизвестная фаза.

В системе ниобий – свинец установлено существование сплавов до концентрации 23,0 ат. % Pb. Увеличение концентрации свинца в ниобии сверх указанной сопровождается аморфизацией. Перегиб (~15 ат. % Pb) в линейной зависимости параметра решетки ниобия от содержания второго металла также обусловлен сменой расположения атомов Pb в элементарной ячейке Nb.

Дифрактометрические исследования вновь обнаруженной фазы в системе Nb-Cd позволили определить межплоскостные расстояния (d_{hkl}) и индексы Миллера этих рефлексов, рассчитанные по программе RTP [4], которые приведены в таблице 1. Относительные интенсивности линий из-за возможного влияния текстурированности не указаны.

Обнаруженная фаза может быть описана тетрагональной элементарной ячейкой с параметрами $a = 0,84357$ нм, $c = 0,54514$ нм, $c/a = 0,6426$.

Межплоскостные расстояния (d_{hkl}) и индексы Миллера (hkl) обнаруженной фазы

d_{hkl} , nm	0,3766	0,2721	0,2664	0,2477	0,2402
hkl	(210)	(002)	(310)	(112)	(311)
d_{hkl} , nm	0,1818	0,1526	0,1240	0,1196	0,1124
hkl	(003)	(303)	(224)	(302)	(334)

Для проведения ТЕМ-исследований пленки новой фазы толщиной 50–60 нм формировали на пластинках из монокристалла NaCl, снимали с носителя в дистиллированной воде и размещали на стандартных углеродных сетках с никелевым покрытием. Исследование тонкой структуры покрытия выполнено на электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL) при ускоряющем напряжении 200 kV.

При расшифровке электронограммы покрытия (рис. 2) с содержанием кадмия 68,0 ат. % в виде частицы глобулярной формы с размерами от 10 до 40 нм установлено соответствие колец и их параметров межплоскостным расстояниям новой фазы, определенным на основании дифрактометрии.

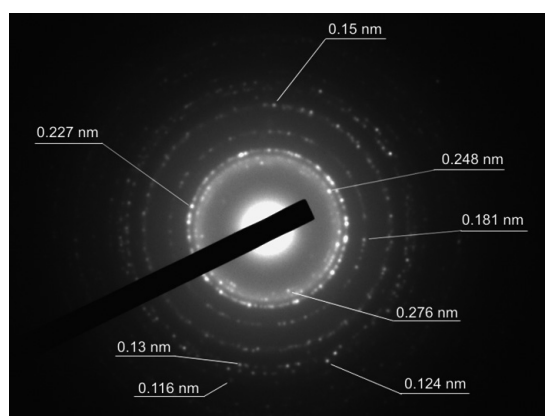


Рис. 2. Расшифровка электронограммы (длина камеры 500 мм)

Состав покрытия по результатам численной обработки ЭДС-спектров методом количественного анализа CliffLorimerthinratiosection (безэталоный) показал атомное соотношение кадмия к ниобию в новой фазе как 2:1, что соответствует формуле $NbCd_2$. Предполагаемая элементарная ячейка интерметаллида $NbCd_2$ тетрагональной формы, в которой атомы кадмия попарно выстраиваются на боковых гранях.

Для определения некоторых физических свойств соединения выполнены: спектрофотометрия – на установке UV3600 (Shimadzu, Япония), измерение эффекта Холла – на установке Hall effect measurement system HMS-3000, измерение электрического сопротивления (четырёхзондовым методом) – на приборном комплексе LabVIEW при охлаждении на стенде, созданном на базе криогенного насоса НВК-3,2А-Р.

Исследованием спектров поглощения и пропускания покрытий, соответствующих составу интерметаллического соединения в области края фундаментального поглощения, определением ширины запрещенной зоны, измерения подвижности носителей установлена весьма высокая концентрация дырок в $NbCd_2$, что свойственно сильно вырожденному полупроводнику или металлу. Ширина запрещенной зоны определена равной 1,26 eV. Изменение содержания носителей и их подвижности от концентрации кадмия в покрытиях системы Nb-Cd соответствовало существованию фазы $NbCd_2$. Образование $NbCd_2$ свидетельствует о преобладающем вкладе поверхностной энергии, достаточной для непосредственного синтеза интерметаллида в процессе напыления.

Единственным исследованием к началу работ со сплавами ниобия и свинца, результаты которого введены в таблицы ICPDS (ранее ASTM) и другие справочные издания, с упоминанием об интерметаллиде Nb_3Pb была публикация [5]. В нашем случае твердые растворы системы Nb-Pb

подвергли отжигу в вакуумной электропечи. Методика приготовления образцов при этом претерпела изменения. Отличием являлось нанесение поверх пленки сформированного твердого раствора свинца в ниобии покрытия из оксида алюминия (Al_2O_3) толщиной 1 мкм, сформированного реактивным распылением алюминия в плазмообразующем газе, содержащем 20 об. % кислорода. Покрытие из Al_2O_3 предотвращало испарение свинца при последующих высокотемпературных отжигах в вакууме. Идентичность линий оксида алюминия с линиями материала подложки упростило интерпретацию результатов анализа дифрактограмм. Образцы покрытий подвергали изохронному отжигу при температурах 850–1150 °С, давлении $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ Па в течение 1 ч.

При дифрактометрическом исследовании установлено, что при 950 °С происходил распад твердого раствора на исходные компоненты, при этом выявлено появление зародышей кубической фазы Nb_3Pb . Повышение температуры до 1050 °С и далее до 1150 °С сопровождалось увеличением количества интерметаллида.

Изучение влияния соотношения металлов на параметр решетки синтезируемого интерметаллида Nb_3Pb показало, что изменение содержания свинца от 11,1 до 23 ат. % не приводит к изменению параметра решетки Nb_3Pb (табл. 2). Изменение содержания свинца в исходном растворе приводит лишь к изменению соотношения количеств фазы Nb_3Pb и остаточной фазы ниобия. При содержании в исходном твердом растворе 22,7 ат. % свинца максимально достигнутая степень превращения исходного твердого раствора в фазу Nb_3Pb составила 90%.

Таблица 2

Изменение параметра решетки Nb_3Pb с увеличением концентрации свинца в твердом растворе

Концентрация Pb в твердом растворе, ат. %	Параметр решетки интерметаллида, нм
11,1	$0,5953 \pm 0,0013$
14,7	$0,5953 \pm 0,0009$
17,2	$0,5956 \pm 0,0009$
16,9	$0,5949 \pm 0,0007$
20,9	$0,5948 \pm 0,0012$
22,7	$0,5951 \pm 0,0004$
	$a_{\text{cp.}} = 0,5952$

Определенные межплоскостные расстояния (d_{hkl}) и индексы Миллера синтезированного таким образом интерметаллического соединения Nb_3Pb сведены в таблицу 3. В ней отсутствуют данные об относительной интенсивности для линий hkl (320), (321), (411) и (420) из-за совпадения линии (320) фазы с линией (200) Nb, (321) – с линией (116) Al_2O_3 , (411) – с линией (124) Al_2O_3 , (420) – с линией (211) Nb.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния (d_{hkl}) и индексы Миллера (hkl) синтезированного Nb_3Pb

Угол Θ°	Межплоскостное расстояние d_{hkl} , нм	Индексы плоскостей, (hkl)	Относительная интенсивность I/I_0	Угол Θ°	Межплоскостное расстояние d_{hkl} , нм	Индексы плоскостей, (hkl)	Относительная интенсивность I/I_0
12,25	0,4219	(110)	25	34,00	0,1601	(321)	
17,50	0,2977	(200)	85	36,98	0,1488	(400)	36
19,55	0,2675	(210)	9	39,60	0,1404	(411)	
21,60	0,2432	(211)	100	42,26	0,1331	(420)	
25,20	0,2102	(220)	17	43,72	0,1295	(421)	3
28,40	0,1882	(310)	14	44,87	0,1269	(332)	23
31,40	0,1718	(222)	13	4,43	0,1215	(422)	7
33,05	0,1641	(320)					

При анализе дифрактограмм установлено несоответствие определенному нами параметру решетки Nb_3Pb ($a_{\text{cp.}} = 0,5951$ нм) по отношению к приведенному в картотеке ICPDS (0,5256 нм) (карточка № 16–434) из [5]. Несоответствие полученного [5] значения параметра решетки Nb_3Pb

можно пояснить малой долей синтезированной фазы (10%) в матрице ниобия, низкой точностью определения положения дифракционных рефлексов.

Криогенные испытания образцов синтезированных пленочных покрытий Nb₃Pb на поликоре (α -Al₂O₃) выполнены в Институте физики твердого тела РАН (Черноголовка). Установлена критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние, равная 5,6 К при ширине перехода около 0,2 К, при этом критическая плотность тока определена не меньше, чем 4×10^8 А·м⁻².

Следует отметить большую разницу величин критической температуры в опубликованных работах. Так, по данным [6] она составляет 1,2 К, а в [7] – 9,6 К. Указанное в [6] значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние 9,6 К не идентифицированного рентгенографически вещества, по нашему мнению, может быть объяснено тем, что в цитируемой работе определено значение критической температуры для легированного свинцом ниобия.

Малая ширина перехода в сверхпроводящее состояние (0,2 К) синтезированного в нашем случае Nb₃Pb свидетельствует о совершенстве структуры соединения. Соответствие синтезированной фазы структурному типу A15 и совершенство ее структуры позволяет сделать утверждение о том, что определенная нами критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние является наиболее достоверной для Nb₃Pb.

При рассмотрении собственно процесса формирования интерметаллических соединений и условий его реализации остается открытым вопрос о том, почему в случае с системой Nb-Cd происходит непосредственный синтез интерметаллида, а в случае с системой Nb-Pb необходимо термическое инициирование реакции. Кадмий и свинец имеют близкую температуру плавления (321,1 и 327,5 °С), для них практически одинакова удельная мощность распыления металлов и, следовательно, количество энергии, высвобождающейся в зоне формирования сплавов, близкие критические размеры осажденных наночастиц кадмия и свинца (2–4 нм), минимально достаточные для образования сплавов при соосаждении. Различие присутствует в структуре и размерах радиусов атомов кадмия и свинца. У кадмия гексагональная решетка, у свинца – гранцентрированная кубическая. Размер атома кадмия ($r_a = 0,1727$ нм) значительно меньше размера атома свинца ($r_a = 0,1935$). Этим и объясняются пределы растворимости кадмия (0–64 ат. % Cd) и свинца (0–23 ат. % Pb) в ниобии, размер атома которого составляет 0,1625 нм. Подобный эффект свойственен и для сплавов тантала, где пределы растворимости металлов составляют 0–66 ат. % Cd и 0–30 ат. % Pb, а также молибдена – 0–57 ат. % Cd и 0–25 ат. % Pb, что коррелирует с правилом Юм-Розери. Дальнейшее увеличение количества легирующего элемента приводит к разрушению матричной решетки вмещающего металла.

Заслуживает внимания предположение о том, что с увеличением количества более легкоплавкого металла в соединении теплота образования интерметаллидов уменьшается, и энергии рассеяния при осаждении распыленных частиц металлов в этом случае становится достаточно для преодоления порога активации химической реакции. Подтверждением этому может служить система Ni-Sb, где стандартная теплота образования (ΔH_{298}^0) Ni₅Sb₂, NiSb и NiSb₂ составляет 88,1, 65,3 и 37,0 кДж/моль соответственно [8].

Это, однако, не вносит ясности о механизме реакции интерметаллизации, и вопрос о непосредственной или стимулированной реакции образования соединений требует дополнительных углубленных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант АР05 132 506/ГФ).

Список литературы

1. Volodin V. N., Tuleushev Yu. Zh., Trebukhov S. A., Nitsenko A. V., Burabaeva N. M. Binary niobium alloying with lowmelting metals by precipitation of nanoparticles // Izv. vusov. Tsvet. metallurgia. 2019. № 5. P. 40–48.
2. Volodin V. N., Tuleushev Yu. Zh., Trebukhov S. A., Nitsenko A. V., Burabaeva N. M. Fabrication of Binary Niobium Alloys with Low-Melting Metals by the Deposition of Nanoparticles // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2019. V. 60. № 6. P. 639–645.
3. Volodin V. N., Tuleushev Yu. Zh., Nitsenko A. V., Burabaeva N. M. Concentration Limits of Niobium and Cadmium Alloys Existence, Formed by Ultrafine Particles // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. 2019. № 1. P. 30–35.
4. Tabular processor for X-ray diffractometry RTP. rtp32. cab, RTP 4.2 для Win32.
5. Holleck H., Nowotny H., Benesovsky F. Intermetallische Phasen mit b-Wolfram-Struktur (V₃Pb, Nb₃Pb und V₃Cd) // Monatshefte für Chemie. 1963. Bd. 94. H. 2. S. 473–476.

6. Агеев Н. В., Алексеевский Н. Е., Шамрай В. Ф. Сверхпроводящие соединения с кристаллической структурой A15 // Кристаллическая структура и свойства металлических сплавов. М., 1978. С. 5–16.
7. Савицкий Е. М., Девингталь Ю. В., Грибуля В. Б. Попытка прогноза перехода в сверхпроводящее состояние некоторых металлических соединений с помощью ЭВМ // Сверхпроводящие сплавы и соединения. М., 1972. С. 7–20.
8. Голутвин Ю. М. О теплотах образования в бинарных системах с металлическим характером связей // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 11. С. 2607–2609.

УДК 536.7

О НЕПРАВОМЕРНОСТИ ДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ-РАСПЛАВОВ НА РЕГУЛЯРНЫЕ И АТЕРМАЛЬНЫЕ

В. Н. Володин^{1,2}

(1 – Satbayev University, Институт металлургии и обогащения, г. Алматы, Казахстан;

2 – Институт ядерной физики, г. Алматы, Казахстан, volodinv_n@mail.ru)

Вначале приведем некоторые общепринятые и широко используемые положения термодинамики растворов. Известно, что при термодинамическом описании реальных растворов – расплавленных систем элементов, как правило, вместо энергетических характеристик экстенсивного свойства (энергии Гиббса, энтальпии, энтропии) рассматривают их изменение. При образовании фазы из чистых компонентов введены понятия химического потенциала (μ_i) и термодинамической активности (a_i), равной произведению коэффициента активности (γ_i) на концентрацию компонента в растворе (x_i). При этом парциальная свободная энергия Гиббса смешения определяется как: $\Delta\bar{G}_i = RT \ln a_i$.

Величины относительных парциальных энергии Гиббса ($\Delta\bar{G}_i$), энтальпии ($\Delta\bar{H}_i$) и энтропии ($\Delta\bar{S}_i$) смешения связаны между собой соотношением:

$$\Delta\bar{G}_i = \Delta\bar{G}_i^{ид} + \Delta\bar{G}_i^{изб} = \Delta\bar{H}_i - T(\Delta\bar{S}_i^{ид} + \Delta\bar{S}_i^{изб}),$$

где $\Delta\bar{G}_i^{ид}$ – функция в идеальном (совершенном) растворе; $\Delta\bar{G}_i^{изб}$ – избыточная функция, характеризующая отклонение от идеального состояния. Так как $\Delta\bar{H}_i^{ид} = 0$, определение «избыточной» энтальпии в приведенном соотношении теряет смысл. Здесь и далее индексы «ид» и «изб» относятся к функциям для совершенной и реальной системы соответственно, характеризующим в последнем случае отклонение от идеального состояния.

Изменение химического потенциала элемента в изобарно-изотермических условиях при образовании раствора соответствует зависимости:

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu_i = \Delta\bar{G}_i = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i x_i,$$

где μ_i^0 – химический потенциал i -компонента в стандартном состоянии, за которое принимают чистый элемент; γ_i – коэффициент активности, суммарно характеризующий отклонение от идеального состояния; x_i – мольная доля компонента в растворе; T – температура, К.

В связи с тем, что $\Delta\bar{G}_i$ изменение парциальной мольной энергии Гиббса, некоторые сведения о природе реального раствора можно получить при установлении, с какой из составляющих функций связана неидеальность. Для определенной группы растворов (расплавов) с небольшими отклонениями от идеального поведения можно принять, что изменение парциальной мольной энтропии каждого компонента при переходе в сплав равно той же величине для идеального раствора [1], то есть $\Delta\bar{S}_i^{изб} = 0$. Подобные растворы называют *регулярными*. Это дает возможность после несложных преобразований прийти к выражению: $\ln \gamma_i = \Delta\bar{H}_i / RT$ и на основании только величины парциальной теплоты смешения, которая в свою очередь может быть рассчитана дифференцированием интегральной теплоты смешения по концентрации i -компонента, определить коэффициент активности элемента в сплаве.

Другую группу растворов, для которых теплота смешения равна или близка к нулю ($\Delta\bar{H}_i = 0$), называют *атермальными*. Здесь коэффициент активности находят из выражения:

$$\ln \gamma_i = -\Delta S_i^{изб}/R.$$

Эти упрощения к настоящему времени получили достаточно широкое распространение благодаря простоте и расширению расчетных возможностей. Так, в бинарной системе, где x_1 и $x_2 = 1-x_1$, на основании полученного тем или иным указанным выше способом коэффициента активности первого компонента (γ_1) с использованием вспомогательной функции, предложенной Даркеном [1], численным интегрированием находится коэффициент активности второго компонента (γ_2):

$$\ln \gamma_2 = -\frac{\ln \gamma_1 \cdot x_1 \cdot x_2}{x_2^2} + \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2} dx_1.$$

Далее произведением величины давления насыщенного пара каждого входящего в систему элемента на коэффициент активности и его содержание находят концентрационную зависимость парциального давления пара каждого компонента в растворе. Это дает возможность расчета границ поля парожидкостного равновесия для системы в целом. Последнее является основополагающим при рассмотрении дистилляционных процессов переработки растворов-расплавов.

При переходе к рассмотрению *реальных расплавов*, представляющих собой жидкие растворы элементов, следует отметить значительное изменение степени отклонения от идеальности в широком, по сравнению с водными и неводными растворами, интервале температур. На рисунках приведены экспериментально определенные изменения активности элементов с отрицательным (рис. 1, 2), положительным (рис. 3, 4), знакопеременным (рис. 5, 6), в том числе с расслаиванием компонентов (рис. 5), отклонением от закона идеальных растворов (Рауля). Во всех случаях с повышением температуры наблюдается приближение расплавленной системы к идеальному состоянию ($a_i \rightarrow x_i$, т.е. $\gamma_i \rightarrow 1$) вне зависимости от знака отклонения, ограничения области существования жидкой фазы и расслаивания.

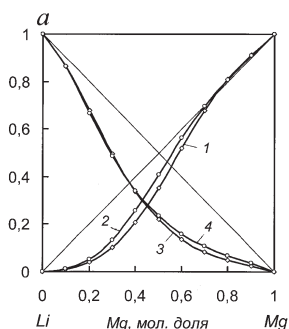


Рис. 1. Активность магния (1, 2) и лития (3, 4) в системе магний – литий [2]:
1, 3 – при температуре 1000К; 2, 4 – 1200К

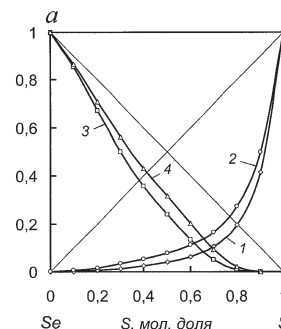


Рис. 2. Активность серы (1, 2) и селена (3, 4) в системе селен – сера [3]:
1, 3 – при температуре 523 К; 2, 4 – 673К

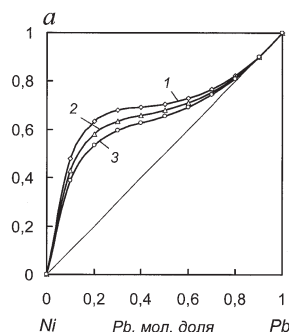


Рис. 3. Активность свинца в системе никель – свинец [4]:
1 – при температуре 1773 К; 2 – 1873 К; 3 – 1973 К

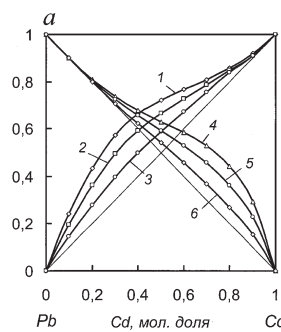


Рис. 4. Активность кадмия (1–3) и свинца (4–6) в системе свинец – кадмий [5]:
1, 4 – при температуре 673 К; 2 – 773 К; 3 – 1000 К

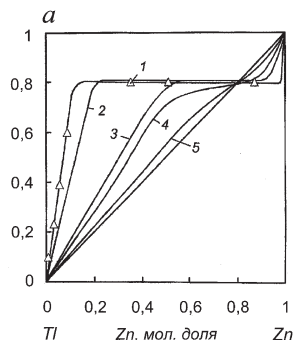


Рис. 5. Активность цинка в системе галлий – цинк [6]:
1 – при температуре 730 К [7]; 2 – 873 К;
3 – 1073 К; 4 – 1099 К; 5 – 1173 К

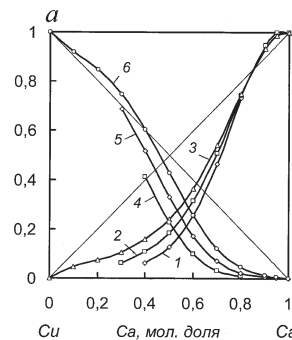


Рис. 6. Активность кальция (1–3) и меди (4–6) в системе медь – кальций:
1, 4 – при температуре 973 К; 2, 5 – 1173 К;
3, 6 – 1373 К

Необходимо отметить, что все экспериментальные данные *согласованы*, соответствуют уравнению Гиббса-Дюгема и удовлетворяют условию: $\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0$, что исключает ошибки при одновременном определении активности второго компонента, например, по величине парциального давления пара.

Если принять указанное стремление системы к идеальному состоянию, при котором коэффициент активности $\gamma_i = 1$, с повышением температуры за аксиому, то возникает вопрос о пределе повышения температуры.

Здесь очевидным является факт существования раствора до температуры его кипения (T_K). Математическое выражение изложенного в этом случае принимает вид:

$$\lim_{T \rightarrow T_K} g_i = 1, \text{ или } \lim_{T \rightarrow T_K} \ln g_i = 0.$$

Из этого утверждения вытекает важное для оценки экспериментальных данных следствие: повышение температуры уменьшает отклонение многокомпонентной системы от идеальной независимо от характера отклонения и не может измениться на противоположное по знаку.

Удаление систем в расплавленном состоянии с повышением температуры от идеального состояния встречается довольно часто: [8] для системы свинец – олово, [9] – для системы свинец – висмут и др., что может быть объяснено методическими ошибками при определении активности на основании величин парциального давления пара вследствие наложения процесса термодиффузии, в методе измерения электродвижущих сил концентрационных цепей – изменением потенциала металлов с температурой и т. п.

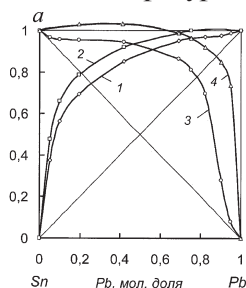


Рис. 7. Активность свинца (1, 2) и олова (3, 4) в системе олово – цинк [8]:
1, 3 – при температуре 773 К; 2, 4 – 673 К

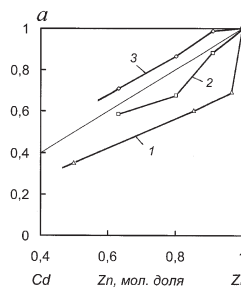


Рис. 8. Активность цинка в системе кадмий – цинк [10]:
1 – при температуре 773 К;
2 – 873 К; 3 – 973 К

Переход знака на обратный, например, в системе [10] кадмий – цинк, где активность цинка, определенная на основании величины парциального давления насыщенного пара, от отрицательного при 773 К (500 °С) (рис. 4) к положительному отклонению от совершенных растворов при 973 К (700 °С), обусловлен, по-видимому, той же термодиффузией пара при проведении экспериментов методом струи. Так как нет причин тому, что расплавленная система с повышением температуры вначале приближается к идеальному состоянию, а затем удаляется от него.

Вместе с тем с формальной точки зрения коэффициент активности связан с изменением избыточных парциальных характеристик при образовании раствора соотношением:

$$\Delta \bar{G}_i^{изб} = RT \ln \gamma_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i^{изб}.$$

То есть при $\lim_{T \rightarrow T_K} \ln \gamma_i = 0 = \lim_{T \rightarrow T_K} \frac{\Delta \bar{H}_i}{RT_K} - \lim_{T \rightarrow T_K} \frac{\Delta \bar{S}_i^{изб}}{R}$ или $\lim_{T \rightarrow T_K} \Delta \bar{H}_i = T_K \lim_{T \rightarrow T_K} \Delta \bar{S}_i^{изб}$.

Исходя из общей тенденции приближения с повышением температуры реальных растворов к совершенным и на основании простейшего математического анализа, на наш взгляд, справедливы следующие рассуждения. Если изменение избыточной энтропии $\Delta \bar{S}_i^{изб}$ близко или равно нулю, что соответствует определению *регулярных* растворов, то изменение энтальпии $\Delta \bar{H}_i$ в этом случае также близко или равно нулю, так как с математической точки зрения T_K конечная величина. Но последнее является признаком *атермальных* растворов. И наоборот, если $\Delta \bar{H}_i = 0$, то величина изменения избыточной энтропии при образовании раствора в этом случае, безусловно, равна нулю, что является признаком *регулярных* растворов.

В связи с этим деление реальных растворов на регулярные и атермальные на основании величин энтальпии и избыточной энтропии теряет смысл, так как реальные растворы могут быть отнесены как к одному, так и к другому классу, в зависимости от характера изменения термодинамических характеристик с температурой при приближении реального раствора к идеальному.

Кроме того, близость к идеальности одного компонента Mg (более 70 ат. %) и свинца Pb (более 80 ат. %) в системах (рис. 1 и 3) сосуществует со значительным отклонением активности этого же компонента от закона Рауля в другой области концентраций и значительным отклонением второго компонента от идеальных растворов во всем интервале концентраций системы. Имеют место также случаи сильного отрицательного отклонения одного компонента, например серы (рис. 2), и одновременно умеренного отрицательного второго элемента – селена. Изложенное свидетельствует о неприменимости моделей регулярных и атермальных растворов к расплавленным системам в целом.

Таким образом, упрощенный расчет термодинамических характеристик избыточной энтропии по коэффициенту активности в атермальных растворах и энтальпии смешения в случае регулярных, вследствие неопределенности величин «малая теплота смешения» и «малое отклонение энтропии смешения от идеальной», разное отклонение одного и того же элемента при различном содержании в сплаве, а также второго, образующего систему элемента, может привести к значительным погрешностям, особенно для высоких температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант AP05132506/ГФ).

Список литературы

1. Морачевский А. Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Metallurgy, 1987. 240 с.
2. Машовец В. П., Пучков Л. В. Давление пара над жидкими сплавами в системе магний литий // ЖПХ. 1965. Т. 38. № 8. С. 1875–1877.
3. Бурабаева Н. М., Володин В. Н., Требухов С. А., Ерсайынова А. А. Термодинамика образования и испарения сплавов селен-сера // Компл. исп. мин. сырья. 2016. № 1. С. 48–53.
4. Володин В. Н. Фазовый переход жидкость-пар и термодинамические свойства фаз системы свинец-никель // Вестник НАН РК. 2004. № 1. С. 98–104.
5. Володин В. Н. Термодинамические свойства системы свинец-кадмий // Компл. исп. мин. сырья. 2002. № 4. С. 19–25.
6. Володин В. Н., Храпунов В. Е., Бурабаева Н. М., Марки И. А. Фазовое равновесие жидкость-пар в расслаивающейся системе таллий-цинк // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2010. № 3. С. 6–11.
7. Ferro D., Placente V., Nappi B. Zinc activity measurements in thallium-zinc alloys by the torsion-effusion technique // J. Chem. Fnd Eng. Data. 1980. V. 25. № 1. P. 3–6.
8. Смирнов М. П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Metallurgy, 1977. 280 с.
9. Сенюта С. Ю., Есютин В. С., Тазиев Ж. Ш. Давление паров свинца и висмута над свинцово-висмутовыми сплавами // Тр. инст. метал. и обогащ. АН Каз ССР. 1965. Т. 13. С. 22–24.
10. Пономарев В. Д. Избранные труды. Т. III. Химия и технология тяжелых цветных металлов. Алма-Ата: Наука, 1975. 279 с.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ ПРИ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКЕ

Н. Д. Бахтеева¹, Е. В. Тодорова¹, С. В. Канькин²

(1 – ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия, otnatalia@yandex.ru;

2 – ВГУ, г. Воронеж, Россия, svkannykin@gmail.com)

В настоящей работе исследована взаимосвязь структуры, сформированной в процессе импульсной фотонной обработки (ИФО) в аморфном алюминиевом сплаве сложной легированности, и некоторых механических свойств. В отличие от ранее изученных аморфных алюминиевых сплавов системы Al-Ni-Fe-La [1] исследуемый сплав с 85 ат. % Al содержит повышенное количество Fe (7 ат.%), а также Ni (5 ат. %), La (3 ат. %). Замена никеля железом сохраняет способность сплава к аморфизации при спининговании, обеспечивая экономичность легирования сплава и снижая его себестоимость.

Аморфные ленты получены методом спинингования с последующей импульсной фотонной обработкой продолжительностью от 0,5 до 1,5 секунд, что соответствует флюенсу $F = 10 \dots 30$ Дж/см². Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеноструктурного (РСА) и микрорентгеноспектрального (МРСА) анализов изучена структура по сечению ленты в зависимости от параметров ИФО. Механические свойства оценивали по результатам наноиндентирования и измерения микротвердости.

Ранее было показано [2], что твердофазная реакция кристаллизации в исходно аморфном сплаве начинается с выделения кристаллического твердого раствора алюминия (далее по тексту – кристаллический алюминий) при ИФО с $F = 10$ Дж/см² в приповерхностных слоях ленты со стороны облучения. Средний размер зерен составляет 6,5 нм. С обратной стороны ленты сохраняется аморфная структура, что свидетельствует о формировании градиентной структуры по сечению ленты. По мере увеличения флюенса при ИФО развивается многофазная кристаллизация с увеличением объема фаз, которая и завершается формированием многофазной структуры.

На дифракционных картинах (рентгеновских и электронно-микроскопических) после ИФО с $F = 15 \text{--} 20$ Дж/см² сохраняется диффузное гало, свидетельствующее о сохранении в сплаве аморфной структуры как основной составляющей наряду с кристаллическими фазами (рис. 1). Объемная доля кристаллизации уменьшается от поверхности облучения вглубь ленты. При увеличении флюенса от 20 до 30 Дж/см² развивается многофазная кристаллизация с выделением кристаллического алюминия и интерметаллидов $Al_{11}La_4$ и $Al_9(Fe, Ni)_2$. Сквозную кристаллизацию наблюдали после $F \geq 20$ Дж/см². Высокая скорость нагрева при ИФО, достигающая 1000 град/с, приводит к образованию большого количества зародышей кристаллизации, которые из-за кратковременности воздействия не развиваются. После ИФО с $F \geq 20$ Дж/см² формируется многофазный композит с наноразмерными зернами указанных фаз. При этом размер зерен интерметаллидов существенно превышает этот параметр для кристаллического алюминия. После ИФО с $F = 30$ Дж/см² фазовый состав сохраняется, но заметно меняется морфология и объемная доля фаз, что отражается на дифрактограммах. Резко возрастает интенсивность отражений от интерметаллидов $Al_{11}La_3$ и $Al_9(Fe, Ni)_2$ и снижается от кристаллического алюминия (рис.). Результаты ПЭМ и РСА указывают на увеличение объемной доли интерметаллидов. В объеме зерен $Al_9(Fe, Ni)_2$ при ПЭМ-исследовании наблюдали высокодисперсные вторичные интерметаллиды $Al_{11}La_3$, морфология которых заметно отличалась от первичных выделений. Средний размер зерен, включая все фазовые составляющие, при $F = 15$ Дж/см² возрастает от 11,5 до 120 нм по направлению от необлученной стороны, формируя градиентную структуру по сечению ленты.

После ИФО с флюенсом $F = 30$ Дж/см² средний размер зерен составляет 450 нм, отдельные зерна интерметаллида $Al_9(Fe, Ni)_2$ достигают размера 1 мкм.

Для аттестации свойств аморфно-нанокристаллического композита, сформированного в результате ИФО, использовали методы микротвердости и наноиндентирования. Последний позволяет оценить как прочностные, так и упругие характеристики [3]. Микротвердость сплава в исход-

ном аморфном состоянии составила 4,56 ГПа, что превышает твердость в поликристаллическом состоянии практически в два раза. Реализация твердофазных превращений в сплаве при ИФО с образованием структуры аморфно-нанокристаллического композита приводит к росту микротвердости. Ее максимальное значение 5,43 ГПа получено в сплаве после ИФО с параметрами воздействия $F = 25 \text{ Дж/см}^2$, $\tau = 1,25 \text{ с}$. Зависимость микротвердости от флюенса немонотонна, и при его увеличении до $F = 30 \text{ Дж/см}^2$ твердость падает. Немонотонность зависимости обусловлена конкуренцией развивающихся во времени процессов твердофазных превращений. Выделение алюминидов $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ и $\text{Al}_9(\text{Fe, Ni})_2$, имеющих высокие значения твердости, и рост объемной доли нанокристаллических фаз в сплаве приводят к росту микротвердости. Коагуляция указанных фаз, сопровождающаяся ростом зерен, обеспечивает снижение твердости. Причем твердость ленты со стороны облучения остается выше твердости необлученной стороны.

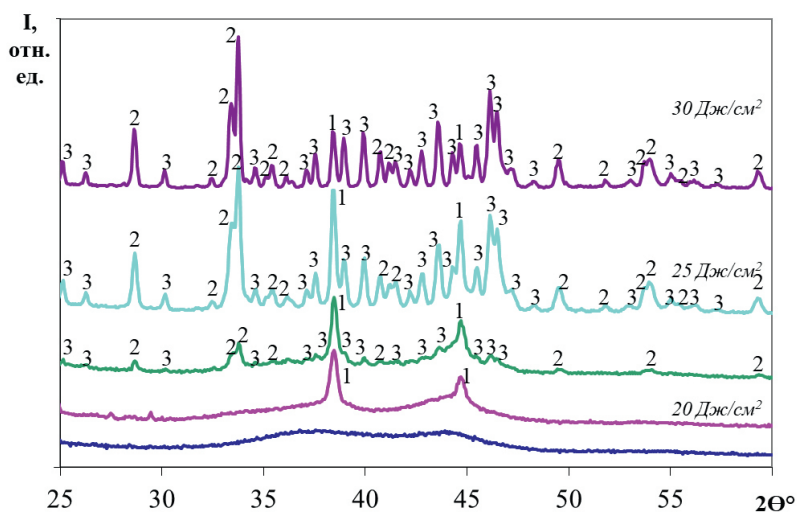


Рис. Дифрактограммы сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Fe}_7\text{La}_3$ после ИФО с различными флюенсами от 10 до 30 Дж/см²: 1 – Al; 2 – $\text{Al}_{11}\text{La}_3$; 3 – $\text{Al}_9(\text{Fe, Ni})_2$

Методом наноиндентирования оценены прочностные и упругие характеристики исследуемого сплава после ИФО в широком интервале параметров обработки. Получены повышенные значения упругих характеристик сплава со структурой аморфно-нанокристаллического композита. Доля упругой деформации соизмерима с долей пластической в исследуемом сплаве в зависимости от его структурного состояния. Таким образом, сплав проявляет упруго-пластическое поведение в условиях деформирования.

Для практического применения упругие характеристики сплава имеют большое значение. Полученные на аморфно-нанокристаллическом композите повышенные значения модуля упругости $E = 134,64 \dots 123,37 \text{ ГПа}$ при нагрузках 5 и 15 мН соответственно, по сравнению с аналогичными характеристиками литых поликристаллических сплавов, снижают вероятность потери устойчивости формы при эксплуатации [4]. Большой запас упругой энергии при пониженных значениях E в поликристаллических сплавах приводит к увеличению скорости распространения трещины и разрушению.

Заключение. Аттестована структура многокомпонентного сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Fe}_7\text{La}_3$ с повышенным содержанием железа после высокоскоростной закалки и импульсной фотонной обработки в интервале значений флюенса 10...30 Дж/см². Полученные новые результаты позволяют научно обоснованно управлять структурным состоянием сплава, изменяя его морфологический тип от аморфного к частично или полностью кристаллическому, а также управлять дисперсностью и его фазовым составом. Определение оптимального режима обработки на основе полученных экспериментальных результатов позволило существенно повысить такие характеристики, как нано-твердость (на 40–65%), модуль упругости (на 30–40%) в зависимости от режима испытания.

Список литературы

1. Бахтеева Н.Д., Тодорова Е.В., Волков П.А. и др. Термическая стабильность алюминиевых аморфных сплавов системы Al-Ni-Fe-La // Металлы. 2012. № 3. С. 57–70.

2. Bakhteeva N. D., Vasiliev A. L., Kannykin S. V., Kolobylna N. N., Todorova E. V. Evolution of the $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ Amorphous Alloy Structure under Flash Lamp Annealing // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019. V. 10. No. 2. P. 260–270.
3. Головин Ю. И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
4. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. В 2 ч. Часть первая. М.: Машиностроение, 1974. 472 с.

УДК 661.865+536.4

МАССОПЕРЕНОС И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СТРАТЕГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ БЕДНЫХ РУД И ОТХОДОВ

Е. А. Салганский, А. Ю. Зайченко, Д. Н. Подлесный, М. В. Цветков

(Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл., 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. При этом 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, во вторую – металлы, находящиеся только в конденсированной фазе.

Полагаем, что исходная твердая фаза состоит из следующих компонентов: $C + H + \text{металл} + S$. Брутто-формулу углеводородной матрицы примем следующей $C_1H_{0.5}$ – 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 $MemC_1H_{0.5}O_xS_y$. 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.

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.

Работа проводится в том числе в рамках проекта РФФИ № 18-29-24 029-мк.

Список литературы

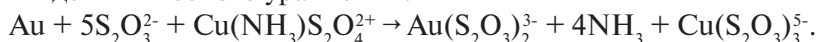
1. Манелис Г. Б., Глазов С. В., Лемперт Д. Б., Салганский Е. А. Фильтрационное горение твердого топлива в противоточных реакторах // Известия АН. Сер. химическая. 2011. № 7. С. 1278–1294.
2. Заславский Г. Е., Лемперт Д. Б., Манелис Г. Б. Извлечение металлов с помощью процесса фильтрационного горения // 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 // Журн. прикл. хим. 2019. Т. 92. № 12. С. 1514–1533.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ И НЕРАСТВОРИМЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ (I) И МЕДИ (II) В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОСУЛЬФАТ И АММОНИЙ

И. Г. Повар, О. О. Стыну, Б. Ф. Пинтилие

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

Начиная с 70-х годов использование цианида (CN⁻) стало основным методом извлечения золота из его руд. Однако цианид чрезвычайно токсичен для окружающей среды и биологических существ [1, 2]. Были предприняты значительные усилия для поиска альтернативных реагентов, и тиосульфат (S₂O₃²⁻) проявил себя как наиболее перспективный из-за его низкой токсичности, дешевизны, хорошей селективности и высокого извлечения золота из широкого спектра золотосодержащих руд, таких как медные, углеродные и сульфидные руды [3, 4]. Для тиосульфатной системы были предложены различные окислители, включая кислород, аминные комплексы Cu(II), аминные комплексы Co(III) и различные комплексы Fe(III) [5, 6]. Аминные комплексы Cu(II) изучали наиболее интенсивно. Окисление металлического золота в Au⁺ в аммиачном растворе тиосульфата в присутствии Cu(II) происходит при потенциале ~0 В и может быть представлено схематично в виде химического уравнения:



Однако механизм восстановления Cu(II) до Cu(I) значительно сложнее и включает образование смешанных соединений в системах Cu(I) – NH₃ – S₂O₃²⁻ – H₂O/Cu(II) – NH₃ – S₂O₃²⁻ – H₂O, а также их адсорбцию на поверхности золота при сопутствующем окислении золота и тиосульфата. Основные цели данного исследования: 1) химическое описание глобального процесса образования смешанных комплексов при помощи понятия обобщенного уравнения реакции (GRE – General Reaction Equation) и 2) применение разработанного термодинамического подхода для комплексного анализа химических равновесий в гомогенных (Cu(I) – NH₃ – S₂O₃²⁻ – H₂O, Cu(II) – NH₃ – S₂O₃²⁻ – H₂O) и гетерогенных (Cu₂O_(s) – NH₃ – S₂O₃²⁻ – H₂O, CuO_(s) – NH₃ – S₂O₃²⁻ – H₂O) системах. Для исследования растворимости в зависимости от концентрации и pH были использованы новые типы диаграмм, основанные на термодинамическом анализе, графических и компьютерных методах, количественно описывающих распределение растворимых и нерастворимых частиц Cu(I) и Cu(II) в широком диапазоне значений pH.

Области термодинамической устойчивости в системе Cu(I) – NH₃ – S₂O₃²⁻ – H₂O. Химия аммиачно-тиосульфатной системы, содержащей медь, включает в себя множество взаимосвязанных химических равновесий, которые еще не до конца понятны. Эту сложность можно объяснить наличием трех основных компонентов: аммиака, тиосульфата и меди. Тиосульфат стабилизирует золото в растворе, а медь и аммиак ускоряют реакцию выщелачивания. Общий процесс, учитывающий такие возможные химические равновесия, как гидролиз ионов металлов, формирование комплексов в присутствии избытка лиганда и т. д., описывается уравнением GRE, в котором величина f_{ijk} обозначает частичную мольную долю соответствующей частицы [7]:

$$\text{Cu}^+ + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} i f_{ijk} \text{H}_2\text{O} + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} j f_{ijk} (f_{\text{NH}_3} + f_{\text{NH}_4^+}) \text{NH}_3 + \dots, \\ \left(\sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} k f_{ijk} \right) \left(\sum_{l=0} f_l \text{H}_l \text{S}_2\text{O}_3 \right) = \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} f_{ijk} \text{Cu}(\text{OH})_i (\text{NH}_3)_j (\text{S}_2\text{O}_3)_k + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} i f_{ijk} \text{H}^+, \quad (1)$$

где $\sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} f_{ijk} = 1$, $f_{\text{NH}_3} + f_{\text{NH}_4^+} = 1$ și $\sum_{l=0} f_l \text{H}_l \text{S}_2\text{O}_3 = 1 = 1$.

Уравнения материального баланса (МБ) для исследуемой системы имеют вид:

$$\begin{aligned} C_{\text{Cu}^+}^0 &= \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} [\text{Cu}(\text{OH})_i [\text{NH}_3]_j [\text{S}_2\text{O}_3]_k] = [\text{Cu}^+] \alpha_{\text{Cu}^+}, \\ C_{\text{NH}_3}^0 &= [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} j [\text{Cu}(\text{OH})_i [\text{NH}_3]_j [\text{S}_2\text{O}_3]_k], \\ C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 &= [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + [\text{HS}_2\text{O}_3^-] + [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3] + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} k [\text{Cu}(\text{OH})_i [\text{NH}_3]_j [\text{S}_2\text{O}_3]_k] \end{aligned} \quad (2)$$

где коэффициент α рассчитывается по формуле (3):

$$\alpha_{Cu^+} = 1 + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} \beta_{ijk} [H^+]^{-i} [NH_3]^j [S_2O_3^{2-}]^k. \quad (3)$$

С другой стороны, гетерогенный процесс осаждения-растворения слабо растворимого оксида $Cu_2O_{(s)}$ в системе выщелачивания медь – тиосульфат – аммиак можно описать следующим уравнением GRE:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} Cu_2O_{(s)} + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} (2 - i\gamma_{ijk}) H^+ + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} j\gamma_{ijk} (\gamma_{NH_3} + \gamma_{NH_4^+}) NH_3 + \\ & + \left(\sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} k\gamma_{ijk} \right) \left(\sum_{l=0} \gamma_l H_l S_2O_3 \right) = \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} \gamma_{ijk} Cu(OH)_i (NH_3)_j (S_2O_3)_k + \\ & + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} (1 - i\gamma_{ijk}) H_2O. \end{aligned} \quad (4)$$

Через γ_{ijk} обозначаются частичные мольные доли веществ с общей формулой $Cu(OH)_i(NH_3)_j(S_2O_3)_k$ в анализируемой гетерогенной системе:

$$\gamma_{ijk} = \frac{[Cu(OH)_i(NH_3)_j(S_2O_3)_k]}{C_{Cu^+}^0}. \quad (5)$$

На основе термодинамического анализа вышеприведенного гетерогенного процесса было выведено уравнение для расчета изменения энергии Гиббса в реальных условиях:

$$\Delta G_r = -RT \ln K_S \alpha_{Cu^+} + RT \ln C_{Cu^+}^0 [H^+]^{-1}, \quad (6)$$

где K_S обозначает константу равновесия реакции:

$$\frac{1}{2} Cu_2O_{(s)} + H^+ = Cu^+ + \frac{1}{2} H_2O, \quad K_S = [Cu^+] / [H^+]^{-1}. \quad (7)$$

При формулировании условий МБ для компонентов, которые осаждаются в гетерогенной смеси, было учтено количество каждого компонента в твердой и жидкой фазе (остаточное количество). Уравнение МБ записано следующим образом:

$$C_{Cu^+}^0 = \Delta C_{Cu^+} + C_{Cu^+}^r = \Delta C_{Cu^+} + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} [Cu(OH)_i(NH_3)_j(S_2O_3)_k] = \Delta C_{Cu} + [Cu^+] \alpha_{Cu^+}. \quad (8)$$

Из полученных соотношений значение ΔC_{Cu} может быть легко рассчитано для набора известных значений $C_{Cu^+}^0$, $C_{S_2O_3^{2-}}^0$, $C_{NH_3}^0$, $[H^+] = 10^{-pH}$. Далее рассчитывают концентрации химических частиц в растворе, затем их частичные мольные доли. Наконец, частичные мольные доли химических частиц в гетерогенной смеси в зависимости от pH для постоянных значений C_{Cu}^0 определяют с использованием уравнения (9):

$$\gamma_S = \Delta C_{Cu} / C_{Cu}^0; \quad \gamma_{Cu^+} = [Cu^+] / C_{Cu}^0, \quad \gamma_{Sum} = \gamma_{Cu^+} + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} \gamma_{ijk}. \quad (9)$$

Мольная доля иона металла в осадке является, по сути, степенью осаждения.

На рисунках 1 и 2 приведены диаграммы распределения частиц Cu(I) в зависимости от pH в гомогенной системе $Cu(I) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ для низких и высоких концентраций реагентов.

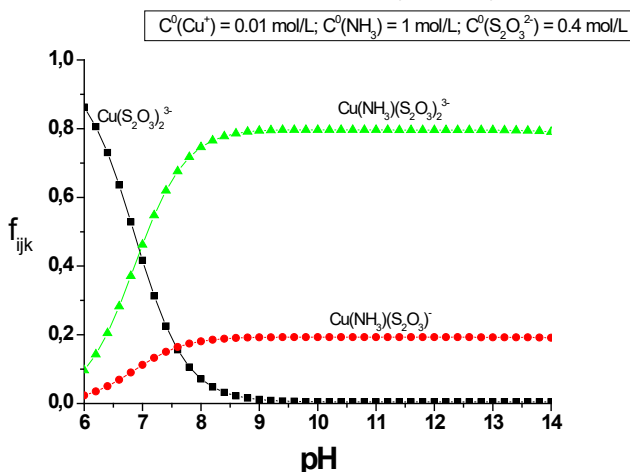


Рис. 1. Диаграммы распределения частиц Cu(I) в зависимости от pH в гомогенной системе $Cu(I) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$, моль/дм³: $C_{Cu^+}^0 = 0,01$; $C_{NH_3}^0 = 1$; $C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 0,4$

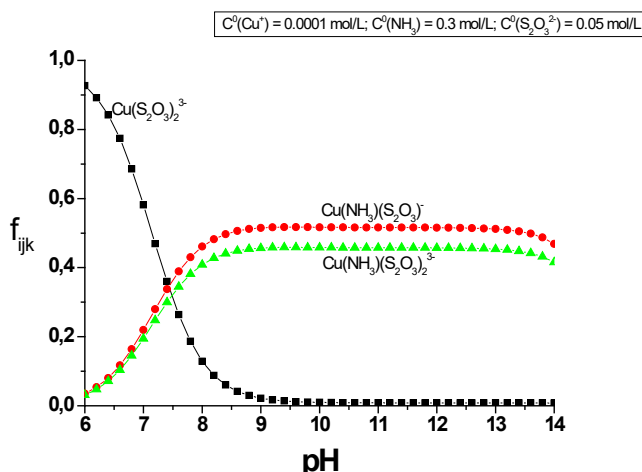


Рис. 2. Диаграммы распределения частиц Cu(I) в зависимости от pH в гомогенной системе $Cu(I) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$, моль/дм³: $C_{Cu^+}^0 = 0,0001$; $C_{NH_3}^0 = 0,3$; $C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 0,05$

Термодинамический анализ данных показал (рис. 3 и 4), что в нейтральных и щелочных растворах смешанные комплексы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_j(\text{S}_2\text{O}_3)_k^{3-}$ и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_j(\text{S}_2\text{O}_3)_k^{2-}$ более устойчивы и преобладают по сравнению с $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_k^{2-}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_j^+$ и $\text{Cu}(\text{OH})_i^{1-}$. При высоких концентрациях комплексы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_j(\text{S}_2\text{O}_3)_k^{3-}$ превалируют по сравнению с $\text{Cu}(\text{NH}_3)_j(\text{S}_2\text{O}_3)_k^{2-}$. $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ формируется при $\text{pH} < 7$, а аминокомплексы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_j^+$ и гидроксокомплексы $\text{Cu}(\text{OH})_i^{1-}$ термодинамически нестабильны в изученном интервале pH. Снижение концентраций аммиака и тиосульфата и увеличение концентрации меди (I) значительно ограничивают зону устойчивости растворимых частиц и расширяют зону стабильности $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$.

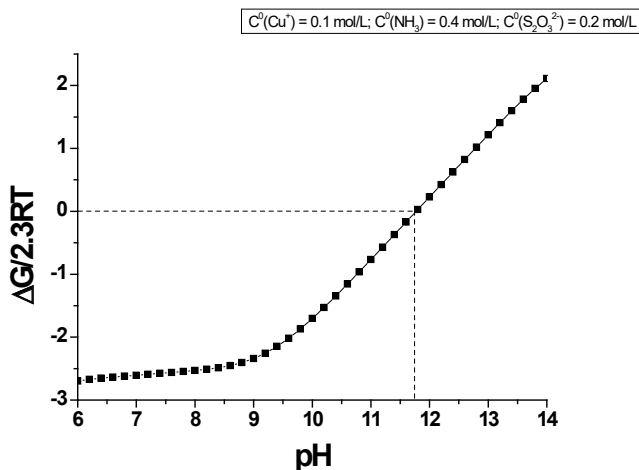


Рис. 3. Вариация энергии Гиббса в зависимости от pH в гетерогенной системе

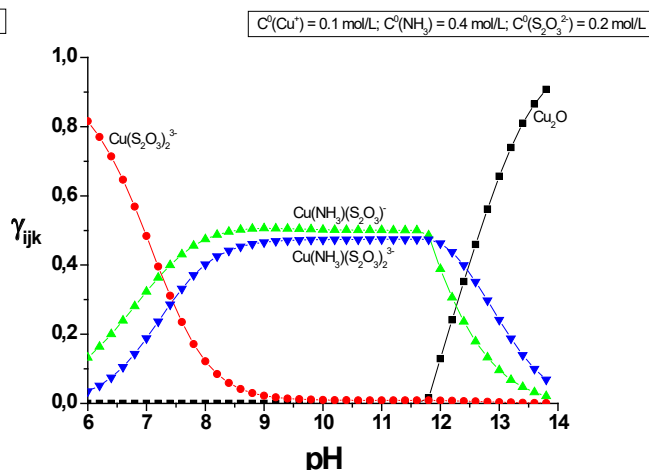
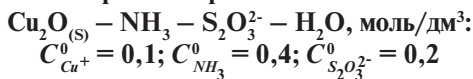
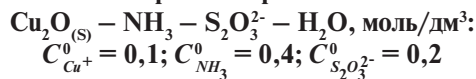


Рис. 4. Диаграммы распределения частиц Cu(I) в зависимости от pH в гетерогенной системе



Исходя из полученных данных, следует вывод, что в щелочных растворах оксид Cu (I) термодинамически устойчив по отношению к растворению.

Области термодинамической устойчивости в системе $\text{Cu(II)} - \text{NH}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$. Процесс осаждения-растворения слаборастворимого оксида $\text{CuO}_{(s)}$ можно описать следующим GRE:

$$\text{CuO}_{(s)} + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} (2 - i\gamma_{ijk}) \text{H}^+ + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} j\gamma_{ijk} (\gamma_{\text{NH}_3} + \gamma_{\text{NH}_4^+}) \text{NH}_3 + \left(\sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} k\gamma_{ijk} \right) \left(\sum_{l=0} \gamma_l \text{H}_l \text{S}_2\text{O}_3 \right) =$$

$$= \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} \gamma_{ijk} \text{Cu}(\text{OH})_i (\text{NH}_3)_j (\text{S}_2\text{O}_3)_k + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} (1 - i\gamma_{ijk}) \text{H}_2\text{O} \quad (10)$$

Вариация энергии Гиббса процесса осаждения/растворения $\text{CuO}_{(s)}$ рассчитывается по выражению:

$$\Delta G = -RT \ln K_s \beta_{\text{Cu}^{2+}} + RT \ln C_{\text{Cu}^{2+}}^0 [\text{H}^+]^{-2}, \quad (11)$$

где K_s константа уравнения реакции:



Было изучено распределение растворимых и нерастворимых частиц в системе $\text{Cu(II)} - \text{NH}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от pH, концентрации меди, аммония и тиосульфата с использованием термодинамического анализа в многокомпонентных гетерогенных системах. Область термодинамической устойчивости твердой фазы $\text{CuO}_{(s)}$ и относительные количества частиц зависят от соотношения $[\text{NH}_3]:[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ в растворе. На рисунке 5 показано, что $\text{CuO}_{(s)}$ осаждается при $\text{pH} = 12,64$ при высоких концентрациях NH_3 и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (кривая 1). Наши расчеты указывают на то, что область термодинамической стабильности CuO расширяется с уменьшением концентрации NH_3 и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при одинаковой концентрации Cu^{2+} (кривые 2 и 3).

Условия образования частиц Cu(II) в зависимости от pH были определены (рис. 6 и 7) на основе термодинамического метода, описанного выше. Твердая фаза CuO становится преобладающей частицей при pH выше 8. При низких концентрациях NH_3 и высоких концентрациях $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ преобладает образование смешанных соединений $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$. Термодинамический анализ показал, что смешанные комплексы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2^0$ более стабильны, а комплексы $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_k^{2-2k}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_j^{2+}$ доминируют при высоких концентрациях аммония и/или тиосульфата.

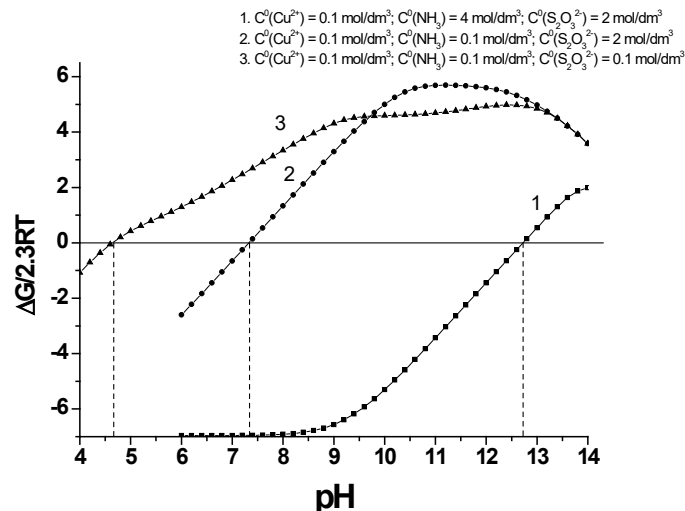


Рис. 5. Вариация энергии Гиббса в зависимости от рН в гетерогенной системе $\text{CuO}_{(s)} - \text{NH}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

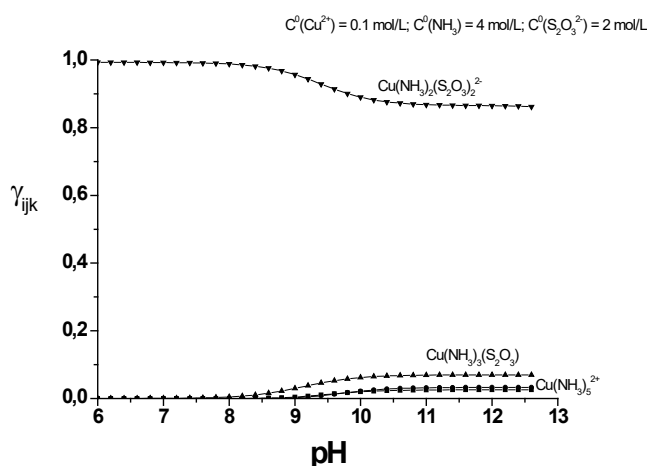


Рис. 6. Диаграммы распределения частиц Cu(II) в зависимости от рН в гомогенной системе $\text{Cu(II)} - \text{NH}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, моль/дм³:
 $C^0_{\text{Cu}^{2+}} = 0,1$; $C^0_{\text{NH}_3} = 4$; $C^0_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2$

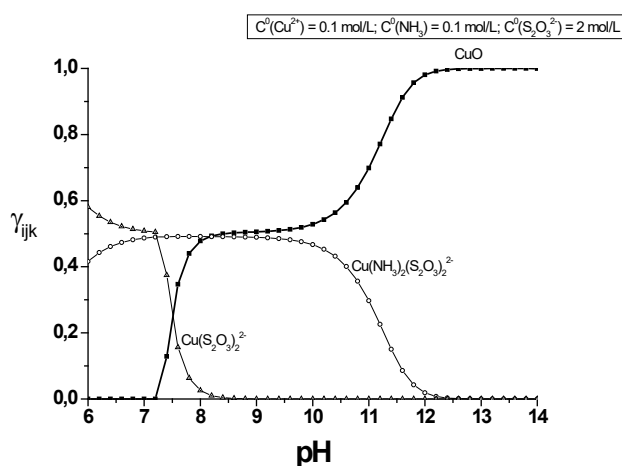


Рис. 7. Диаграммы распределения частиц Cu(II) в зависимости от рН в гетерогенной системе $\text{Cu(II)} - \text{NH}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, моль/дм³:
 $C^0_{\text{Cu}^{2+}} = 0,1$; $C^0_{\text{NH}_3} = 0,1$; $C^0_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2$

Выводы. Использован оригинальный термодинамический подход комплексного анализа химического равновесия, учитывающий сложные реакции в многокомпонентных гетерогенных системах в реальных условиях. Его принцип заключается в термодинамическом анализе условий протекания различных процессов на основе глобальных термодинамических характеристик. Получены диаграммы распределения в зависимости от химического состава и кислотности растворов выщелачивания. Выведены обобщенное уравнение для количественного определения растворимых и нерастворимых частиц, участвующих в гомогенном и гетерогенном комплексном процессе, и уравнение для расчета вариации энергии Гиббса процесса растворения малорастворимых осадков $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ и $\text{CuO}_{(s)}$. Область термодинамической устойчивости твердой фазы и частичные мольные доли веществ зависят от соотношения $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{NH}_3]:[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ в растворе. Результаты позволяют более широко прогнозировать распределение растворимых и нерастворимых частиц и вносят вклад в разработку оптимизированных глобальных схем выщелачивания золота в системах, содержащих тиосульфат и аммиак.

Список литературы

1. Xu B., Kong W., Li Q., Yang Y., Jiang T., & Liu X. A review of thiosulfate leaching of gold: Focus on thiosulfate consumption and gold recovery from pregnant solution // *Metals*. 2017. 7 (6). P. 222.
2. Zhang X. M., & Senanayake G. A review of ammoniacal thiosulfate leaching of gold: An update useful for further research in Non-cyanide gold lixivants // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2016. 37 (6). P. 385–411.
3. Abbruzzese C., Fornari P., Massidda R., Veglio F., Ubaldini S. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy // *Hydrometallurgy*. 1995. 39 (1–3). P. 265–276.

- Grosse A. C., Dicoski G. W., Shaw M. J., & Haddad P. R. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review) // Hydrometallurgy. 2003. 69 (1–3). P. 1–21.
- Liu X., Xu B., Yang Y., Li Q., Jiang T., & He Y. Thermodynamic analysis of ammoniacal thiosulphate leaching of gold catalysed by Co (III)/Co (II) using Eh-pH and speciation diagrams // Hydrometallurgy. 2018. 178. P. 240–249.
- Senanayake G. The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold // Gold Bulletin. 2005. 38 (4). P. 170–179.
- 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. 97 (9). P. 651–658.

УДК 669.2:669.054.8

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ И ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

А. С. Тужилин, Б. Г. Балмаев, Т. Н. Ветчинкина

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

Актуальность изучения физико-химических свойств гидроксохлорида алюминия и хлоридных растворов алюминия и железа определяется развитием солянокислотных способов переработки высококремнистого алюминийсодержащего сырья, а также большим интересом к коагулянтам на основе гидроксохлорида алюминия и смешанным алюможелезистым. В работах [1–4] отражены лишь некоторые исследования физико-химических свойств гидроксохлоридов алюминия различной основности и хлоридных растворов алюминия и железа.

Представленное исследование посвящено изучению физико-химических свойств гидроксохлоридов алюминия и хлоридных растворов алюминия и железа (вязкость, плотность, кислотность), необходимых для технологических расчетов при солянокислотной переработке алюминийсодержащего сырья.

Проведены измерения плотности и вязкости хлоридных растворов алюминия и железа при различных концентрациях и температурах. Плотность растворов определяли с помощью ареометра. Достоинством этого метода являются быстрота определения и возможность использования для анализа вязких жидкостей. Относительную вязкость алюмохлоридных растворов измеряли на вискозиметре Освальда. Исследование плотности и вязкости хлоридных растворов алюминия и железа проводили в интервале температур 70–90 °С и при соотношениях (масс. %) $\text{FeCl}_3/(\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3)$ от 0,2 до 0,6.

Результаты изменений плотности растворов при различных соотношениях $\text{FeCl}_3/(\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3)$ (рис. 1) указывают на ее увеличение с концентрацией FeCl_3 . В то же время вязкость понижается при увеличении содержания FeCl_3 в системе, что объясняется малой вязкостью растворов FeCl_3 . Плотность и вязкость растворов линейно меняются с температурой. Например, с повышением температуры от 70 до 90 °С для соотношения (масс. %) $\text{FeCl}_3/(\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3)$, равного 0,2, плотность снижается с 1282 до 1262 кг/м³, а вязкость уменьшается с 8,99 до 5,89.

Проведены исследования по получению гидроксохлорида алюминия, которые заключаются во взаимодействии свежееосажденного гидроксида алюминия с соляной кислотой с последующей нейтрализацией полученного раствора различными щелочными реагентами (металлический алюминий, оксид кальция, кальцинированная сода).

Оценку кислотности гидроксохлоридов алюминия проводили в диапазоне концентраций 5–20 масс. % Al_2O_3 и соотношениях Al/Cl в пределах 0,33–1,5. Измерение величины водородного показателя (рН) в растворах проводили потенциометрическим методом с помощью рН-метра-иономера ЭКОТЕСТ-120. Установлено, что на скорость и формирование гидроксокомплексов в алюмохлоридных растворах существенное влияние оказывает водородный показатель (рН).

Построены зависимости рН растворов гидроксохлорида алюминия от содержания основного вещества в пересчете на Al_2O_3 (рис. 2).

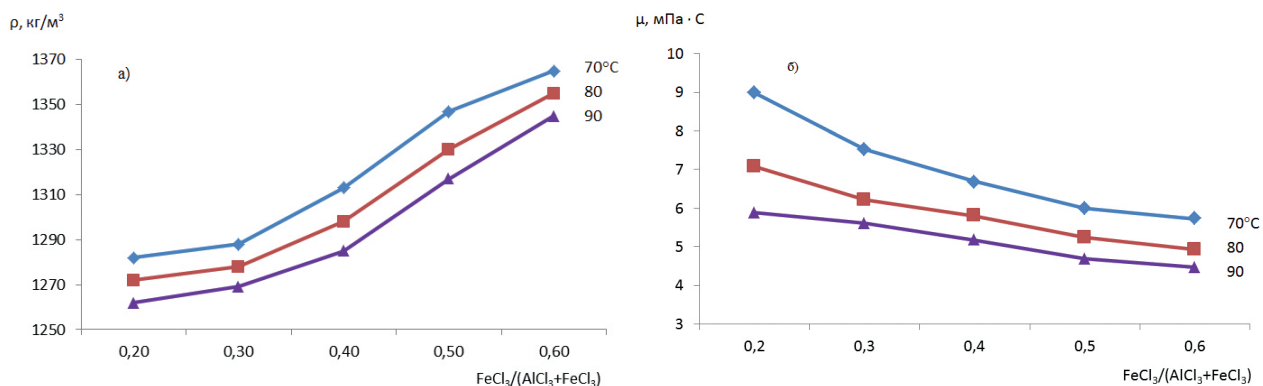


Рис. 1. Изменение плотности (а) и вязкости (б) растворов $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3$ от соотношения концентраций при температурах 70, 80 и 90 °С

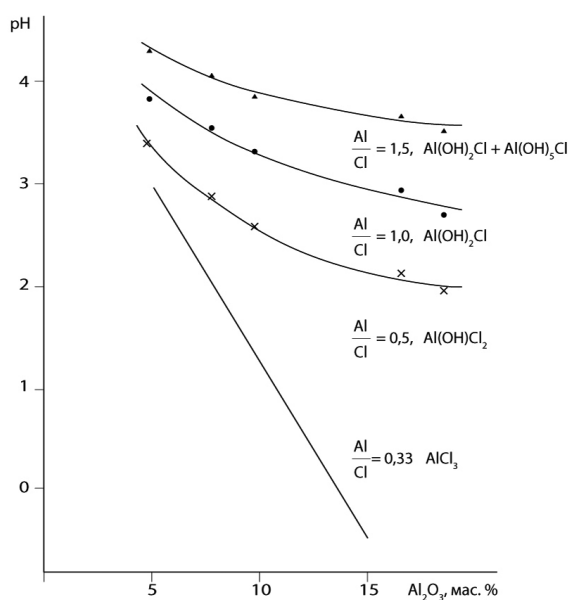


Рис. 2. Изменение рН растворов гидроксохлорида алюминия от содержания основного вещества в пересчете на Al_2O_3

Из приведенных данных следует, что каждой области рН растворов соответствуют гидроксохлориды алюминия определенного состава. Так, для растворов с 10%-м содержанием основного вещества в пересчете на Al_2O_3 характерны оксихлориды: в области рН от 0,96 до 1,0 предпочтителен AlCl_3 ; для рН = 2,6 – 2,7 – $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$; рН = 3,25–3,35 – $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ и рН = 3,75–3,9 смесь $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ и $\text{Al}(\text{OH})_5\text{Cl}$. Полученные виды гидроксохлоридов алюминия были подтверждены результатами химического анализа на определение в них соотношения Al/Cl .

На рисунке 3 приведены значения рН растворов гидроксохлорида алюминия в зависимости от различных соотношений Al/Cl и концентраций основного вещества в пересчете на Al_2O_3 . Построены кривые для концентраций 5, 8, 10, 16–17 и 20–21 масс. % Al_2O_3 .

Из приведенных данных следует, что изменение рН растворов гидроксохлорида алюминия имеет большое практическое значение. Зная рН и концентрацию по Al_2O_3 , можно по графику найти отношение Al/Cl или по рН раствора судить о концентрации Al_2O_3 и Al/Cl . Например, при рН раствора, равном 2, могут существовать только концентрированные по Al_2O_3 растворы гидроксохлорида алюминия. Формирование $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ возможно при рН раствора 1,8–2 и концентрации по Al_2O_3 20–16 масс. %. Все значения рН < 1,8 относятся к растворам хлористого алюминия с незначительным содержанием $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$.

Таким образом, получены новые данные по химическим свойствам гидроксохлорида алюминия и по физико-химическим – для хлоридных растворов алюминия и железа. Установлено, что плотность и вязкость линейно меняются с температурой и с ее повышением снижаются. Плотность хлоридных растворов с увеличением доли железа возрастает, в то время как вязкость понижается. Зная рН и концентрацию в растворе Al_2O_3 , можно найти соотношение в нем Al/Cl .

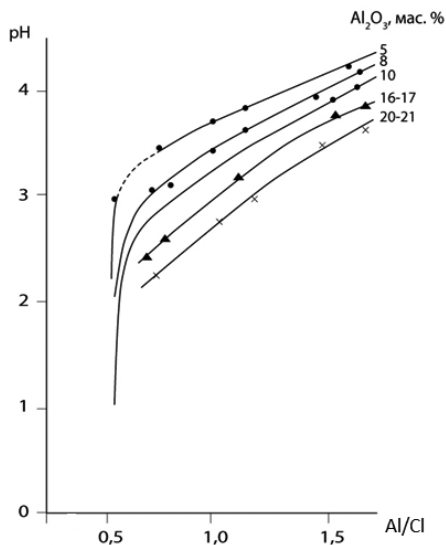


Рис. 3. Изменение рН растворов гидроксохлорида алюминия от соотношения Al/Cl для концентраций основного вещества, в пересчете на Al_2O_3 , равных 5, 8, 10, 16–17 и 20–21 масс. % Al_2O_3

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-32684-а.

Список литературы

1. Wang J., Petit C., Zhang X., Cui S. Phase equilibrium study of the $AlCl_3 - CaCl_2 - H_2O$ system for the production of aluminum chloride hexahydrate from Ca-rich flue ash // *J. Chem. Eng. Data*. 2016. V. 61. N 1. P. 359–369.
2. Waluyo I., Huang C., Nordlund D., Bergmann U., Weiss T. M., Pettersson L. G. M., Nilsson A. The structure of water in the hydration shell of cations from x-ray Raman and small angle x-ray scattering measurements // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. N 6. P. 64513.
3. Schmidt H., Hennings E., Voigt W. Crystal structures of hydrates of simple inorganic salts. III. Water-rich aluminium halide hydrates: $AlCl_3 \cdot 15H_2O$, $AlBr_3 \cdot 15H_2O$, $AlI_3 \cdot 15H_2O$, $AlI_3 \cdot 17H_2O$ and $AlBr_3 \cdot 9H_2O$ // *Acta Crystallogr.* 2014. C. 70. P. 882–888.
4. Тужилин А. С., Лайнер Ю. А., Сулова Л. М. Физико-химические свойства гидроксохлоридов алюминия различной основности // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2007. №. 2. С. 18–23.

УДК: 669.168: 669.26.0018

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСНЫХ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОСПЛАВОВ

Д. Н. Тогобицкая, А. Ф. Петров, И. Р. Снизура, Л. А. Головки, С. В. Греков
(Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова НАН Украины, г. Днепр, Украина,
iro4ka01091990@gmail.com)

Современное состояние мировой металлургической промышленности претерпевает значительные изменения как в экономическом аспекте, так и в сырьевом обеспечении, что инициирует поиски и разработку принципиально новых технологических схем производства качественной металлопродукции с учетом повышения коэффициентов их полезности и ресурсосбережения.

Резервным потенциалом в решении поставленных задач выступает ферросплавная отрасль, позволяющая расширить номенклатуру используемого сырья посредством генерации новых комплексных соотношений легирующих элементов, использованием вторичного сырья, усовершенствованием технологических приемов ввода лигатур с целью получения максимально возможной степени усвоения ведущего элемента ферросплава и направленного формирования свойств сталей и сплавов специального назначения.

Поскольку хромоникелевые стали являются одними из наиболее востребованных на отечественных и зарубежных рынках сталеплавильной продукции, а требования, предъявляемые к качеству и эксплуатационным характеристикам данного класса сталей постоянно растут, актуальными становятся вопросы поиска путей дальнейшего их усовершенствования. Таким образом, неизбежным является увеличение спроса на производство качественных хромосодержащих ферросплавов различных марок [1].

В общем мировом производстве ферросплавов на долю сплавов хрома приходится около 27%, однако данные сплавы не в полной мере удовлетворяют потребности технологии плавки и не обеспечивают стабильно высокий уровень усвоения хрома сталью, что свидетельствует о необходимости улучшения их физико-химических характеристик при взаимодействии в системе «металл – шлак – газ».

Весомый вклад в изучение физико-химических и теплофизических характеристик промышленных и комплексных ферросплавов внесли: В.И. Жучков, Н.А. Ватолин, М.И. Гасик, И.П. Казачков, А.И. Строганов, В.С. Игнатъев, В.А. Вихлевщук, А.Л. Завьялов, С.Л. Макуров и др. Однако для большей части используемых при производстве сталей ферросплавов их свойства остаются еще мало изученными, а отдельные, упоминающиеся в литературе сведения носят противоречивый характер и требуют дальнейших исследований.

Современные экспериментальные методы их определения достаточно трудоемки и ограничены техническими возможностями используемого оборудования и, главное, ввиду химической и структурной неоднородности анализируемых добавок не всегда позволяют получать адекватные результаты.

К ограничивающим и затрудняющим факторам в решении технологических вопросов по рациональному использованию ферросплавов следует также отнести наличие противоречивой информации об экспериментальных данных по отдельным свойствам ферросплавов. В то же время свойства ферросплавов, данные о которых отсутствуют, необходимы для использования их в качестве исходных параметров при математическом, физико-химическом и физическом методах моделирования сталеплавильных процессов, происходящих в плавильном агрегате или сталеразливочном ковше, при их использовании в системах АСНИ и АСУТП.

Существенным упущением, в связи с вышеперечисленными условиями, является отсутствие сформулированного общепринятого единого комплексного метода, который бы позволил научно обосновать и разработать рациональные композиции ферросплавов для обработки металлических расплавов. В аспекте изложенного актуальной является задача разработки расчетных методов прогнозирования свойств ферросплавов по их химическому составу.

В Институте черной металлургии НАН Украины разработан и, как показывает многолетний опыт, успешно реализуется новый подход к решению задач, связывающий между собой неразрывную цепь «состав – структура – свойства» многокомпонентных металлических систем, к которым относятся и ферросплавы. Фундаментальной основой этого подхода является оригинальная концепция физико-химического моделирования процессов межатомного взаимодействия в расплавах и растворах, разработанная Э.В. Приходько [2].

В данной работе авторы предлагают методику и критерии для прогнозной оценки наиболее значимых физико-химических характеристик новых композиций хромосодержащих ферросплавов, а также установление их рационального состава.

Информация о составе сплавов закодирована в виде параметра Z^y , определяемого как число электронов, принимающих участие в образовании среднестатистической связи между парами атомов сплава заданного состава, и являющегося его электронным химическим эквивалентом, и структурного параметра d , характеризующего среднестатистическое расстояние между атомами в квазихимическом приближении. Параметры Z^y и d характеризуют расплавы как однородные системы [2]. Это допущение в известной мере идеализирует состояние их структуры. Для системного учета влияния микронеоднородности расплавов на их свойства предложено рассчи-

тывать избыточные значения ΔZ^y и Δd [3], которые определяются как разница между Z^y и d для разупорядоченных систем и механической смеси из исходных компонентов этой системы, т. е. $\Delta Z^y = Z^y_{\text{снл.}} - \sum Z^y_i \cdot n_i$ и $\Delta d = d_{\text{снл.}} - \sum d_i \cdot n_i$, где n_i – атомная доля компонента расплава.

С использованием предлагаемого метода ранее проведено системное исследование и моделирование комплекса физико-химических и теплофизических характеристик феррохрома стандартных марок, подробно представленное в работах [4–6].

В настоящее время в ИЧМ НАНУ создана база данных «Ферросплавы» банка данных «Металлургия», включающая информацию о производстве, химическом составе и предъявляемых требованиях к ферросплавам различных групп, в том числе и хромистым [7]. Информация о важнейших теплофизических, физико-химических свойствах ферросплавов систематизирована в соответствии с конкретным химическим составом каждой марки ферросплава. Данные базы «Ферросплавы» используются в качестве исходных параметров при прогнозировании их свойств, а также в математическом, физико-химическом и физическом моделировании процессов, протекающих при взаимодействии ферросплавов с жидкой сталью.

В настоящей работе рассмотрена возможность использования разработанного метода для прогнозной оценки следующих характеристик хромосодержащих ферросплавов нового типа систем Fe-Cr-C-Si-Mn и Fe-Cr-C-Si-Mn-V: температурный интервал плавления ($T_{\text{пл.}}$ °С ликвидус-солидус), плотность ($D \cdot 10^3$, кг/м³), время плавления (τ , с) и степень усвоения хрома (%) сталью [8].

На примере взаимосвязи степени усвоения хрома сталью с параметром d (рис.) показана информативная составляющая эффективности привлечения концепции направленной химической связи для прогнозирования физико-химических характеристик хромосодержащих ферросплавов. Степень усвоения хрома сталью уменьшается с увеличением среднестатистического межъядерного расстояния, что связано с ослаблением межатомных связей и, вероятно, активным переходом хрома в шлаковый расплав.

На основе экспериментальных данных, представленных в работе [8], методом корреляционно-регрессионного анализа спрогнозированы вышеперечисленные свойства. Получены аналитические выражения типа (1), записанные в терминах модельных параметров, позволяющие оценивать соответствующие свойства хромосодержащих комплексных ферросплавов различного химического состава:

$$D, T_{\text{сол.}}, T_{\text{ликв.}}, \tau, C_{\text{ус.}} = f(Z^y, d\Delta Z^y, \Delta d), i = 1, 2...n. \quad R^2 \geq 0,98 \quad (1)$$

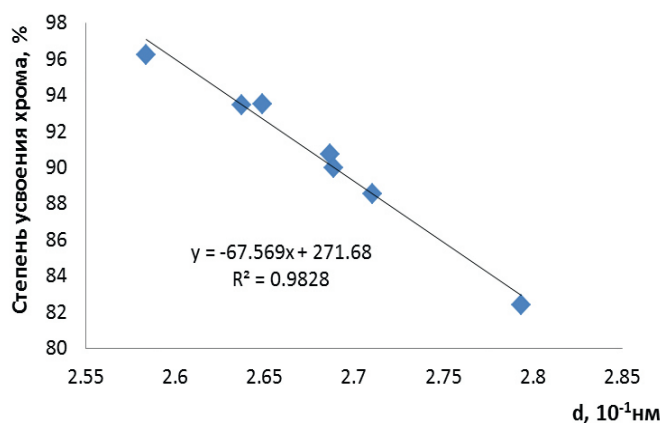


Рис. Зависимость степени усвоения хрома от параметра среднестатистического межъядерного расстояния металлического расплава

В качестве примера для иллюстрации адекватности рассчитанных результатов соответствующим экспериментальным данным [8] комплексных хромосодержащих ферросплавов нового типа, которые определялись по уравнениям типа (1), в таблице приведены их значения.

Сопоставление экспериментальных [8] и расчетных значений свойств, времени плавления и степени усвоения хрома в стали комплексных ферросплавов

№ п/п	Ферросплавы	$T_{(сол.)}, ^\circ\text{C}$	$T_{(лик.)}, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^3, \text{кг/м}^3$	Время плавления $\tau, \text{с}$ (фракция 50 мм)	Степень усвоения хрома в стали, %
1	ФХ38С11Мн22	1262	1341	6,84	48,8	90,74
		1261	1323	6,67	47,2	90,14
2	ФХ34С9Мн32	1262	1311	6,93	47,9	—
		1268	1325	6,96	50,7	88,53
3	ФХ45С10Мн12	1271	1359	6,91	51,1	—
		1267	1361	6,93	51,0	90,00
4	ФХ39С2Мн24	1393	1442	7,31	65,9	82,39
		1392	1441	7,33	65,6	82,93
5	ФХ38С16Мн18	1277	1331	6,03	41,5	—
		1277	1337	6,09	42,6	93,47
6	ФХ38С10Мн22Б2	1275	1340	6,79	51,9	93,51
		1275	1337	6,84	49,2	92,67
7	ФХ35С10Мн20Б4	1369	1409	6,755	54,0	96,21
		1370	1409	6,74	54,9	97,07
Ошибка прогноза $\xi, \%$		0,145	0,47	0,77	2,75	0,44

* Числитель и знаменатель — соответственно, экспериментальные и расчетные значения.

Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой сходимости экспериментальных и расчетных значений рассматриваемых характеристик новых композиций хромосодержащих ферросплавов. Это подтверждает возможность применения полученных уравнений типа (1) для прогнозной оценки служебных характеристик ферросплавов нового поколения оптимального химического состава, которые должны обеспечить более эффективное, чем стандартные марки феррохрома, направленное воздействие на железоуглеродистый расплав. При этом организация их производства дает возможность вовлекать в переработку бедные хромовые руды и заменять Cr, Mn и Si стандартных ферросплавов меньшим их количеством из более дешевых комплексных ферросплавов благодаря более высокой степени перехода полезных элементов в сталь.

Список литературы

1. Мысик В. Ф., Жданов А. В., Павлов В. А. *Металлургия ферросплавов: технологические расчеты: учебное пособие.* Екатеринбург: Урал. ун-т, 2018. 536 с.
2. Приходько Э. В. О физико-химической модели структуры металлических расплавов // *Известия АН СССР. Металлы.* 1986. № 4. С. 20–26.
3. Приходько Э. В., Петров А. Ф. Физико-химические критерии для оценки степени микронеоднородности металлических расплавов // *Металлофизика и новейшие технологии.* 1998. Т. 20. № 7. С. 64–74.
4. Приходько Э. В., Пиптюк В. П., Логозинский И. Н. и др. Модельное прогнозирование температуры плавления феррохрома физико-химическим методом // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* 2012. № 4. С. 49–53.
5. Приходько Э. В., Пиптюк В. П., Логозинский И. Н. и др. Прогнозирование плотности стандартных марок феррохрома методом физико-химического моделирования // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* 2013. № 6. С. 37–40.
6. Пиптюк В. П., Петров А. Ф., Мороз В. Ф. и др. Прогнозирование теплофизических свойств хромосодержащих ферросплавов // *Сб. тр. конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов».* Екатеринбург: УрО РАН, 2011. Т. 4. С. 62–64.
7. Тогобицкая Д. Н., Пиптюк В. П., Петров А. Ф. и др. Базы данных и модели для экспертной оценки эффективности использования ферросплавов при производстве стали // *Сб. тр. ИЧМ «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии».* 2017. № 31. С. 150–165.
8. Жучков В. И., Заякин О. В., Андреев Н. А., Афанасьев В. И. Комплексные исследования высокотемпературных физико-химических процессов и совершенствование технологии получения хромосодержащих ферросплавов // *Физическая химия и технология в металлургии: сб. тр.* Екатеринбург: УрО РАН, 2015. С. 271–280.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАЛЛОВ И ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ В РАЗВИТИИ КОРРОЗИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В СИСТЕМЕ Me-O

Л. Н. Шибанова

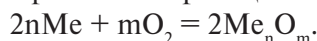
*(Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия, ShibanovaLn@mail.ru)*

Высокотемпературное окисление, или химическая газовая коррозия, имеет место на всех стадиях металлургического передела, в частности при нагреве металла в окислительной атмосфере в процессах обработки давлением или термообработки. Газовая коррозия – сложный гетерогенный процесс. Он развивается на границе двух или нескольких фаз и состоит из следующих основных стадий:

- подвод окислителя из объема газовой фазы к поверхности металла или уже сформированного оксида;
- диффузия окислителя по порам и трещинам оксидной пленки к поверхности металла;
- адсорбция окислителя на поверхности металла ($O_2 \rightarrow 2O_{\text{адс}}$);
- электрохимический акт – ионизация атомов кислорода $O_{\text{адс}}$ и металла ($O_{\text{адс}} + 2e = O^{2-}$, $Me - 2e = Me^{2+}$, последнее – для двухвалентного металла);
- диффузия O^{2-} и Me^{2+} к месту реакции;
- кристаллохимический акт образования оксида по схеме $Me^{2+} + O^{2-} = MeO$ (или Me_xO_y).

Ионизированные атомы кислорода внедряются в междуузлия и располагаются в тетра- и октаэдрических пустотах кристаллической решетки металла, где образуют твердые растворы внедрения. Вследствие упорядочения твердых растворов или в результате других реакций по мере дальнейшего окисления и достижения концентрации кислорода, соответствующей определенным стехиометрическим составам формирующихся соединений, начинается образование оксидов и субоксидов.

О термодинамической устойчивости металла против окисления можно судить [1] по величине изменения энергии Гиббса (ΔG) экзотермической реакции



Для реакции окисления двухвалентного металла $Me + O_2 = MeO$

$$\Delta G = RT \left[\ln \frac{1}{(P_{O_2}^{0.5})_{\text{факт}}} - \ln \frac{1}{(P_{O_2}^{0.5})_{\text{равн}}} \right], \quad (1)$$

где T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К.

При условии $(P_{O_2})_{\text{факт}} > (P_{O_2})_{\text{равн}}$ имеем $\Delta G < 0$, металл будет подвержен окислению. Коррозионные процессы замедляются, если $(P_{O_2})_{\text{факт}} < (P_{O_2})_{\text{равн}}$. Чтобы предотвратить окисление металла, замедлить его химическую коррозию в газовой среде, следует поддерживать парциальное давление кислорода в фактических условиях течения процесса меньшим по сравнению с равновесным парциальным давлением, характерным для реакции окисления данного конкретного металла. Величины $(P_{O_2})_{\text{равн}}$ для большого числа металлов приведены в работах [2, 3].

Часто для приближенной оценки термодинамической устойчивости металла рассчитывают величину ΔG с привлечением данных о стандартном изменении энергии Гиббса ΔG^0 реакции образования оксидов:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{1}{(P_{O_2}^{0.5})_{\text{факт}}}. \quad (2)$$

Таблица

Стандартное изменение энергии Гиббса ΔG^0 для ряда оксидов тугоплавких металлов [4]

Оксид	CuO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₃ O ₄	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
ΔG^0 , кДж/моль	134,3	244,3	740,3	856,7	889,5	1014,2	1039,7	1582,3

Свойства образующихся на поверхности металлов оксидных пленок во многом определяют дальнейший характер окисления. Так, плотные и прочные пленки обладают хорошими защитными функциями. Подобные оксидные пленки формируются на поверхности многих технически важных тугоплавких металлов и, как правило, являются полупроводниками. С учетом этого обстоятельства обоснована ионно-электронная теория окисления К. Вагнера [5]. Окисление, согласно этой теории, можно представить как электрохимический процесс, протекающий в системах, подобных гальваническому элементу (рис.).

Скорость окисления определяется законами диффузии ионов или электронов в полупроводниковой оксидной пленке:

$$v_{ок} = v_{дифф} = DS \frac{C_0 - C_1}{h}, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии, S – площадь поверхности раздела металл – оксид; C_0 и C_1 – концентрации окислителя в объеме газовой фазы и на границе раздела металла с оксидной пленкой соответственно.

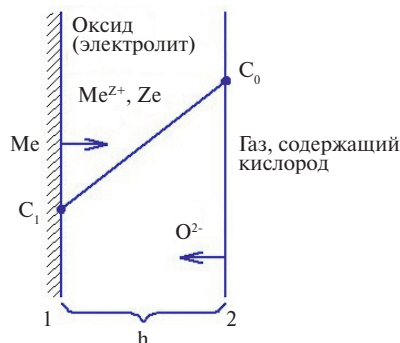
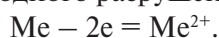


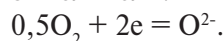
Рис. Схема гальванического элемента

Движение ионов и электронов происходит независимо друг от друга. Оксидная пленка является как электролитом с ионным типом проводимости, так и внешней цепью, по которой движутся электроны.

На границе 1 развивается процесс анодного разрушения металла:



На границе 2 имеет место ионизация окислителя:



Суммарная реакция окисления:



Согласно [5], скорость реакции окисления может быть записана как $v_{ок} = \frac{dn_{окс}}{S \cdot d\tau}$, где $\frac{dn_{окс}}{d\tau}$ – изменение числа молей образующегося оксида за период времени $d\tau$. Известно, что $n_{окс} = \frac{m_{окс}}{M_{окс}} = \frac{\rho_{окс} \cdot S \cdot h}{M_{окс}}$, где $\rho_{окс}$ и $M_{окс}$ – плотность и молярная масса оксида, S и h – площадь и толщина оксидной пленки. Тогда $\frac{dn_{окс}}{d\tau} = \frac{\rho_{окс} \cdot S \cdot dh}{M_{окс} \cdot d\tau}$ и выражение для скорости окисления имеет вид:

$$v_{окс} = \frac{dn_{окс}}{S \cdot d\tau} = \frac{\rho_{окс} \cdot dh}{M_{окс} \cdot d\tau}. \quad (4)$$

С другой стороны, согласно закону М. Фарадея, $n_{окс} = Q/(Z \cdot F)$, где Q – количество электричества, прошедшего через электролит; Z – число электронов, участвующих в элементарном электрохимическом акте; F – число Фарадея, равное $9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль.

После дифференцирования последнего соотношения по времени: $\frac{dn_{окс}}{d\tau} = \frac{dQ}{d\tau \cdot Z \cdot F} = \frac{I}{Z \cdot F}$, в этой записи I – сила тока в цепи. По закону Г. Ома $I = E/r$; здесь E – электродвижущая сила, возникающая в гальваническом элементе, r – сопротивление электролита. Величина E может быть выражена соотношением $E = -\Delta G^0/(Z \cdot F)$. Сопротивление r электролита связано с электропроводностью (проводимостью), величина которой может быть представлена [5] ионной t_i и электронной t_e долями проводимостей электролита, сумма которых равна единице. Тогда

$$v_{ок} = - \frac{\Delta G^0 \cdot t_i \cdot (1 - t_i) \cdot \kappa}{Z^2 \cdot F^2 \cdot h}, \quad (5)$$

где κ – удельная электропроводность.

Приравняем выражения (4) и (5), разделим переменные и проинтегрируем:

$$\int_0^h h dh = \int_0^{\tau} \frac{\Delta G^0 \cdot t_i \cdot (t_i - 1) \cdot \kappa \cdot M_{окс}}{Z^2 \cdot F^2 \cdot \rho_{окс}} \cdot d\tau = \int_0^{\tau} k d\tau. \quad (6)$$

Заменяя под интегралом постоянные для данного оксида величины константой k , получим в результате

$$h^2 = 2k \cdot \tau. \quad (7)$$

Это выражение является законом роста толщины пленки, формирующейся на металле при окислении в диффузионном режиме.

Можно определить и закономерности изменения массы оксида $m_{окс}$, скорости окисления $v_{ок}$ в зависимости от времени:

$$m_{окс} = \rho_{окс} \cdot S \cdot h; m_{окс}^2 = (\rho_{окс} \cdot S)^2 \cdot h^2 = k_1 \cdot 2k \cdot \tau = k_2 \tau, \quad (8)$$

где $k_1 = (\rho_{окс} \cdot S)^2$, $k_2 = k_1 \cdot 2k$.

Константа k соответствует значению k , рассмотренному выше в формуле (7).

Зависимость скорости гетерогенного процесса окисления от времени $v_{ок} = \frac{dm}{S \cdot d\tau}$ [1].

После дифференцирования выражения (8) и замены ряда рассмотренных выше постоянных величин константой $k_3 = k_2 / (2S \sqrt{k_2})$ получим:

$$v_{ок} = k_3 / \sqrt{\tau}. \quad (9)$$

Из выражения (9) следует, что скорость процесса окисления убывает со временем вследствие возрастания диффузионного сопротивления.

Установлено [6]: при выполнении условия $1 < \frac{V_{окс}}{V_{Me}} < 3$ ($V_{окс}$ и V_{Me} – молярные объемы формирующегося оксида и металла соответственно) на поверхности металла образуются плотные, бездефектные оксиды, хорошо защищающие металл от дальнейшего окисления. Такими свойствами обладают оксидные пленки, формирующиеся в процессе высокотемпературного окисления титана на воздухе.

Список литературы

1. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Металлургия, 2001. 686 с.
2. Явойский В. И. Теория процессов производства сталей. М.: Металлургия, 1987. 700 с.
3. Куликов И. С. Раскисление металлов. М.: Металлургия, 2005. 256 с.
4. Куликов И. С. Термодинамика оксидов: справочник. М.: Металлургия, 1996. 344 с.
5. Wagner C. The activity coefficient of oxygen and other nonmetallic elements in binary alloys as function of alloy composition // Acta Met. 1973. 21. №9. P. 1297–1303.
6. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. I. М.: Металлургия, 1966. 620 с.

ЛИКВАЦИЯ ФОСФОРА В ПРОЦЕССЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ РАСПЛАВА Fe-P. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

А. Д. Дрозин, Е. Ю. Куркина

(Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия, drozinad@susu.ru,
kurkinaei@susu.ru)

Перераспределение примесей стали в процессе ее затвердевания во многом определяет ее качество [1–3]. Перспективным методом их изучения является математическое моделирование изучаемых явлений [4–6].

Нами разработана математическая модель, основанная на следующих основных положениях. Исследуется двухкомпонентный жидкий расплав, температура поверхности которого снижается по произвольно задаваемому закону. При охлаждении ниже температуры ликвидус в расплаве появляется и растет зародыш твердой фазы. В твердой и жидкой фазах распределение температуры и состава определяются законами теплопроводности и диффузии. Считали, что на поверхности растущей частицы поддерживается локальное равновесие, определяемое соответствующей равновесной диаграммой состояния.

Математическая модель системы. В соответствии с общей теорией роста частицы продуктов гетерофазных химических реакций, изложенной в [6], уравнения теплопроводности и диффузии фосфора имеют следующий вид:

Твердая (S) и жидкая (L) фазы:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho^S c_p^S} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda^S \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad \frac{\partial c^S}{\partial t} = \frac{D^S}{\rho^S} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho^S \frac{\partial c^S}{\partial r} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho^L c_p^L} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda^L \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\rho_{\mathcal{F}}^L - \rho_{\mathcal{F}}^S}{\rho^L} \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \frac{\partial T}{\partial r}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial c^L}{\partial t} = \frac{D^L}{\rho^L} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c^L}{\partial r} \right) + \frac{\rho_{\mathcal{F}}^L - \rho_{\mathcal{F}}^S}{\rho^L} \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \frac{\partial c^L}{\partial r}. \quad (3)$$

Поверхность (\mathcal{F}) раздела фаз:

$$\lambda_{\mathcal{F}}^S \frac{\partial}{\partial r} T[t, R(t) - 0] - \lambda_{\mathcal{F}}^L \frac{\partial}{\partial r} T[t, R(t) + 0] - (I_A \Delta H_A + I_B \Delta H_B) = 0, \quad (4)$$

$$\rho_{\mathcal{F}}^S D^S \frac{\partial}{\partial r} c_{\mathcal{F}}^S[t, R(t) - 0] + c_{\mathcal{F}}^S(t, R(t))(I_A + I_B) - I_B = 0, \quad (5)$$

$$\rho_{\mathcal{F}}^L D^L \frac{\partial}{\partial r} c_{\mathcal{F}}^L[t, R(t) + 0] + c_{\mathcal{F}}^L(t, R(t))(I_A + I_B) - I_B = 0. \quad (6)$$

Уравнение роста частицы твердой фазы –

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{\rho_{\mathcal{F}}^S} (I_A + I_B). \quad (7)$$

Здесь r – расстояние от текущей точки до центра частицы, c – массовая доля фосфора в данной точке как функция от r и t , ρ – плотность, λ – коэффициент теплопроводности, c_p – удельная теплоемкость, D – коэффициент диффузии. ΔH_{Fe} , ΔH_{P} – удельные энтальпии перехода железа и фосфора из твердой фазы в жидкую, I_{Fe} , I_{P} – массовые скорости переходов компонентов из жидкой фазы в твердую в расчете на единицу площади.

Метод решения. Граница раздела фаз L и S является движущейся. Был применен метод выпрямления фронтов [7], далее – метод конечных разностей [8], и разработан алгоритм решения полученной разностной задачи. Составлена компьютерная программа, позволяющая рассчитывать температуру и содержание фосфора в любой точке твердой частицы и расплава в любой момент времени и выводящая соответствующие графики.

Исходные данные для расчета. Использован фрагмент диаграммы состояния системы Fe-P (рис. 1), определили координаты точек A , B , E , K , D и аппроксимировали линию AD линейной, а ABE – квадратичной зависимостями. Необходимые физические величины [9, 10] приведены

в таблице. Коэффициенты диффузии фосфора в жидкой (D^L) и твердой фазах (D^S) были приняты равными $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $1 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

Здесь приведены результаты расчета для расплава с массовой долей фосфора (c), равной 0,05%. Температуры ликвидус (T_L) и солидус (T_S) такой системы равны соответственно: $1532,2 \text{ }^\circ\text{C}$ и $1525,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Радиус (R_{sur}) всей системы приняли, исходя из примерного объема расплава, приходящегося на одно зерно, равным 10 мкм, исходный размер твердой частицы (R_0) – 10 нм. Считали, что в начальный момент вся система находится при одной и той же температуре $T_0 = T_L$, составы жидкой и твердой фаз везде одинаковы. Скорость охлаждения периферии системы приняли линейной и такой, чтобы затвердевание произошло за 5 мин.

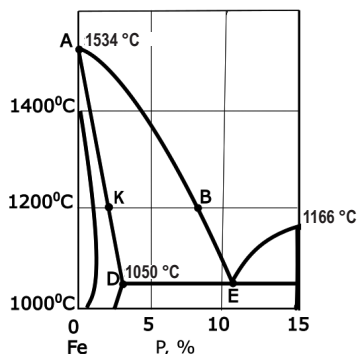


Рис. 1. Фрагмент диаграммы состояния Fe-P

Таблица

Параметры расчета

Параметр	Fe	P
Удельная теплота плавления, кДж/кг	270	917
Удельная теплоемкость твердого, Дж/(кг·К)	770	685
Удельная теплоемкость жидкости, Дж/(кг·К)	673	436
Плотность твердого, (кг/м ³)	7700	2200
Плотность жидкого, (кг/м ³)	7000	900
Коэффициент теплопроводности твердого, Вт/(м·К)	37	0,24
Коэффициент теплопроводности жидкости, Вт/(м·К)	34	0,16

Результаты расчета. Расчеты показали, что выравнивание температуры в жидкой и твердой фазах происходит практически мгновенно. На рисунке 2 приведены результаты расчета изменения радиуса растущей частицы твердой фазы со временем. Менее чем за 0,03 с частица твердой фазы достигает до двух третьих своего максимально возможного в рассматриваемом случае размера (10 мкм) и далее растет сравнительно медленно.

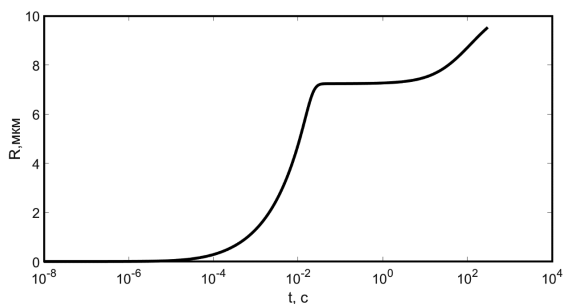


Рис. 2. Изменение размера частицы твердой фазы

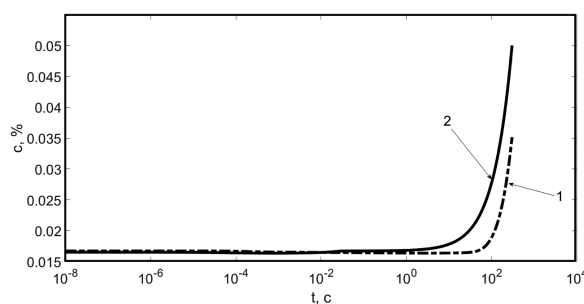


Рис. 3. Изменение содержания фосфора в твердой фазе со временем: в центре (1) и на границе с жидкой фазой (2)

Рисунок 3 показывает, что при столь малом заданном коэффициенте диффузии фосфора в твердой фазе состав твердой фазы не успевает выравниваться. Но, как показано рисунке 4, концентрации фосфора в жидкой фазе у поверхности твердой частицы и на периферии начинают совпадать уже через 0,038 с.

Рисунок 5 показывает неравномерность распределения фосфора в частице твердой фазы через 300 с. Состав жидкой фазы выравнивается уже через 0,038 с.

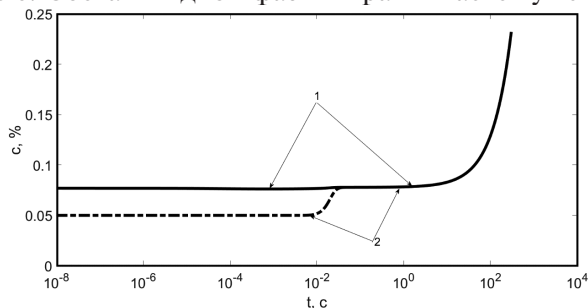


Рис. 4. Изменение содержания фосфора в жидкой фазе со временем: на границе с твердой фазой (1) и на внешней границе (2)

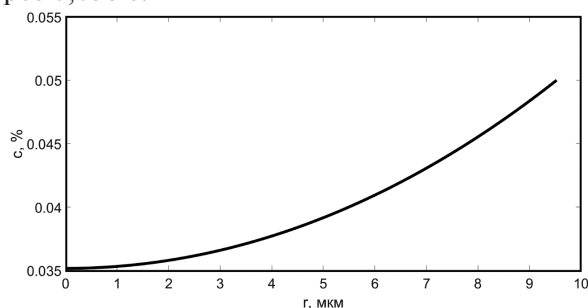


Рис. 5. Изменение содержания фосфора в зерне твердой фазы через 300 с

Заключение. Расчеты показали, что выравнивание температуры происходит практически мгновенно, выравнивание состава жидкой фазы – тоже достаточно быстро. Выравнивание состава твердой фазы при малом коэффициенте диффузии в реальное время не достигается.

Расчеты показали также, что определяющее значение в характере протекания процессов тепло- и массопереноса играет закон изменения температуры окружающей среды. Компьютерная программа, реализующая предложенную математическую модель, позволяет подбирать режимы охлаждения для получения кристаллов твердой фазы с заданными свойствами.

Список литературы

1. Рошин В. Е., Рошин А. В. Электрометаллургия и металлургия стали. 4-е изд., перераб. и доп. Челябинск: ЮУрГУ, 2013. 571 с.
2. Кушнер В. С., Верещака А. С., Схиртладзе А. Г. и др. Материаловедение. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2008. 232 с.
3. Кондратьев С. Е., Стоянова Е. Н., Пляхтур А. А., Пархомчук Ж. В. Структура и ликвация стали Р6М5Л в зависимости от условий кристаллизации // Металлургия машиностроения. 2014. № 1. С. 23–25.
4. Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975. 256 с.
5. Galenko P. K., Jou D., Rapid solidification as non-ergodic phenomenon // Physics Reports. 2019. V. 818. P. 1–70.
6. Дрозин А. Д. Рост микрочастиц продуктов химических реакций в жидком растворе: монография. Челябинск: ЮУрГУ, 2007. 56 с.
7. Будаков Б. М., Гольдман Н. Л., Успенский А. Б. Разностная схема с выпрямлением фронтов для решения многофронтовых задач типа Стефана // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167, № 4. С. 735–738.
8. Самарский А. А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.
9. Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 250 с.
10. Физические величины. Справочник / под ред. И. С. Григорьевой, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1250 с.

УДК 541.183

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СЕНСОРАМИ

*А. В. Шапошник, П. В. Москалев, К. Л. Чегерева, Е. А. Сизаск, А. А. Звягин
(ФГБОУ ВО «Воронежский ГАУ», г. Воронеж, Россия, a.v.shaposhnik@gmail.com)*

При хранении 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 возможно применение полупроводнико-

вых металлоксидных сенсоров кондуктометрического типа. Если сенсор, выполненный из полупроводникового материала *n*-типа, находится на воздухе при рабочей температуре (примерно 300 °С), то на поверхности происходит хемосорбция молекул кислорода воздуха, которая приводит к повышению его электрического сопротивления за счет уменьшения концентрации свободных электронов:

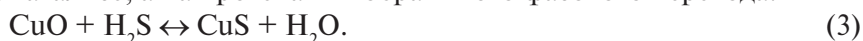


Если в воздушную среду попадают пары газов-восстановителей, например сероводорода, то в результате их сорбции на поверхности полупроводника протекает окислительно-восстановительный процесс:



Электроны переходят в полупроводник и снижают его электрическое сопротивление.

Самым распространенным материалом газочувствительного слоя металлоксидных сенсоров является нанодисперсный SnO₂. Для повышения чувствительности и селективности металлоксидных сенсоров к нему подбирают каталитические добавки, способствующие протеканию на поверхности окислительно-восстановительных реакций (2). В случае сероводорода можно использовать как классическую добавку, например оксид палладия, так и добавку CuO, механизм действия которой основан не на катализе, а на протекании обратимого фазового перехода:



Если добавки оксида палладия увеличивают отклики сенсора ко всем газам-восстановителям, то добавка оксида меди увеличивает отклики сенсора именно по отношению к сероводороду, т. е. она повышает селективность при определении сероводорода. Однако использование таких сенсоров имеет и недостатки, связанные с тем, что максимальный отклик приходится на низкие температуры (рис. 1), при которых замедлена релаксация сенсоров после замены сероводорода на чистый воздух.

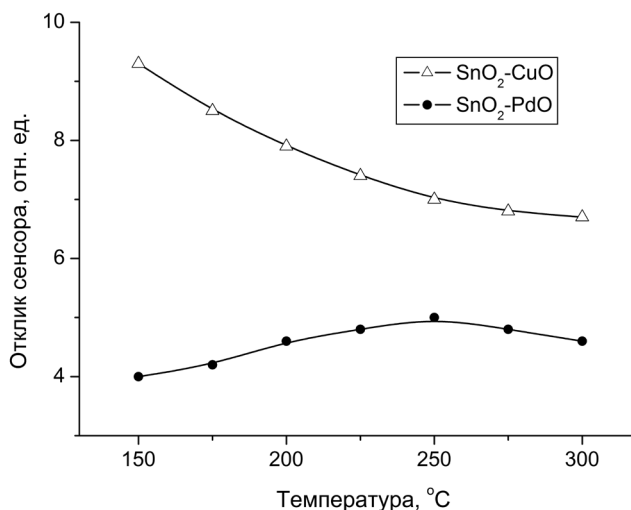


Рис. 1. Изменение отклика сенсоров различного состава от температуры при концентрации сероводорода 50 ppm

Другой подход к повышению чувствительности и селективности заключается в использовании температурной модуляции, приводящей к значительному увеличению чувствительности (рис. 2). Кривая 2 на этом рисунке получена при циклическом изменении температуры от 100 °С (13 секунд) до 450 °С (2 секунды). Причина полученных в работе рекордных значений чувствительности заключается в сочетании режима температурной модуляции с подобранным под этот режим составом газочувствительного слоя. Снижение температуры сенсора приводит к увеличению сорбции анализируемого газа, но при низких температурах молекулы не переходят в активное состояние, необходимое для протекания химических процессов. При высокой температуре молекулы сероводорода переходят в активное состояние и способны взаимодействовать с находящимися на поверхности газочувствительного слоя анионами кислорода. Однако повышение температуры снижает величину сорбции анализируемого газа. Таким образом, определение сенсорного отклика в стационарном режиме требует поиска компромисса — повышение температуры снижает сорбцию, а снижение температуры пассивирует катализатор и уменьшает количество активных

молекул. Использование выбранного нами импульсного режима позволяет совместить преимущества разных температур газочувствительного слоя. В начале цикла сенсор охлажден и величина сорбции сероводорода максимальна. Нагрев сенсора до достаточно высокой температуры (450 °С) позволяет активировать катализатор, перевести большое количество молекул сероводорода в активное состояние и заставить их взаимодействовать с избытком анионов кислорода. Резкий нагрев газочувствительного слоя приводит к тому, что молекулы сероводорода успевают активироваться и вступить во взаимодействие с анионами кислорода раньше, чем произойдет их десорбция с поверхности.

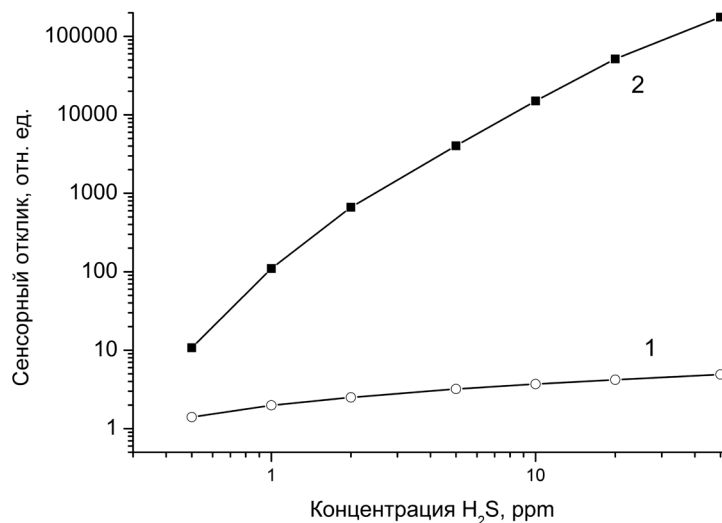


Рис. 2. Отклики сенсора при постоянной температуре (1) и при температурной модуляции (2)

Использование температурной модуляции позволяет разделить процессы сорбции и химического взаимодействия и выявить индивидуальные особенности анализируемого газа. Таким образом, температурная модуляция позволяет повысить не только чувствительность сенсора, но также его селективность [1].

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., Moskalev P., Sizask E. et al. Selective Detection of Hydrogen Sulfide and Methane by a Single MOX-Sensor // Sensors. 2019. V. 19, № 5. P. 1135.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА

М. В. Дудоров, А. Д. Дрозин, В. Е. Рошин

(ЮУрГУ, г. Челябинск, Россия, *dudorov_m@mail.ru; drozinad@gmail.com; roshchinve@susu.ru*)

Исследование кристаллизации переохлажденных многокомпонентных металлических расплавов вызывает все возрастающий интерес в течение последних примерно сорока лет [1]. Несмотря на проведенные обширные исследования, механизм образования и роста кристаллов остается недостаточно изученным. Методы математического моделирования кристаллизации таких систем связаны с трудностями учета взаимного влияния роста зародышей в изменяющемся тепловом и концентрационном поле, а также учета влияния факторов, связанных с образованием метастабильных фаз. Следует признать, что законченная теория, описывающая закономерности образования и роста метастабильных фаз, пока отсутствует.

Целью данной работы является теоретический анализ процесса кристаллизации двухкомпонентного эвтектического расплава при глубоком переохлаждении. В работе проведено математическое моделирование процесса взаимного влияния роста зародышей нескольких фаз, при этом для моделирования роста зародышей метастабильной фазы использован разработанный ранее [2] вариационный подход.

Закономерности кристаллизации эвтектического расплава. Рассмотрим модельный случай кристаллизации двухкомпонентной эвтектической системы компонентов А и В, в которой возможно выделение кристаллов чистого компонента А и химического соединения $A_{n_A}B_{n_B}$ (n_A и n_B – соответствующие стехиометрические коэффициенты), которое обозначено как Z^E . Добавляя значок Е, будем предполагать, что при росте кристаллов соблюдается известный принцип локального равновесия [1]. Рост таких кристаллов лимитируется диффузионным подводом компонентов, на поверхности устанавливаются условия, близкие к равновесию, переход атомов через границу раздела фаз рассматривается как химическая реакция, скорость которой может быть описана уравнением

$$I = L_k A(T)/T, \quad (1)$$

где I – мольная скорость образования продукта на единице поверхности раздела фаз зародыш-расплав, A – химическое сродство процесса перехода компонентов через границу раздела фаз, L_k – феноменологический коэффициент.

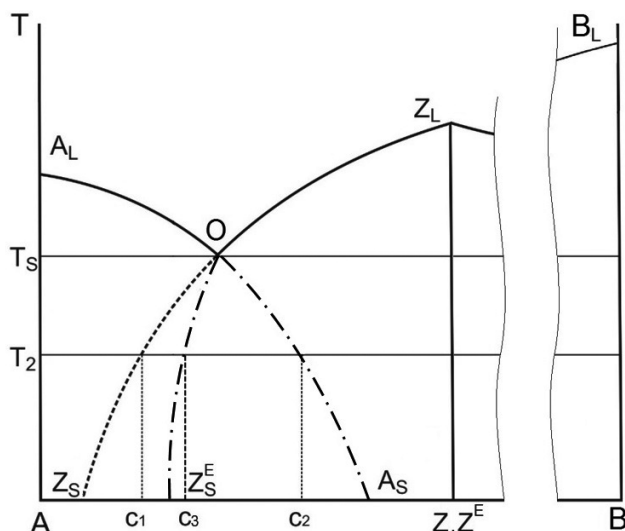


Рис. 1. Модельный участок диаграммы состояния: линии OZ_S^E и OA_S отражают равновесие между расплавом и фазами Z^E и А, линия OZ_S соответствует концентрации на поверхности метастабильных зародышей Z . Символы L и S соответствуют жидкому и твердому состояниям

На рисунке 1 изображен участок эвтектической диаграммы с эвтектической точкой O . Линии A_1O и Z_1O определяют равновесие между расплавом и веществами A и Z^E соответственно, линии OZ_S^E и OA_S – их некоторые гладкие продолжения.

Рассмотрим случай моментального переохлаждения расплава эвтектического состава до температуры T_2 . В результате переохлаждения в расплаве могут образовываться зародыши состава A и Z^E . В процессе роста зародыша (например A) происходит потребление компонента A из близлежащих объемов, его содержание в этих объемах убывает, и, следовательно, возрастает доля второго компонента – B . У поверхности зародыша устанавливается концентрация c_2 компонента B , близкая к равновесной. Таким образом, при определенной концентрации компонентов достигается равновесие расплава и растущего зародыша, т.е. линии равновесия могут быть продлены в область низких температур. В приведенном случае линии OZ_S^E и OA_S соответствуют значениям концентрации компонентов, которые устанавливаются у поверхности зародыша при соблюдении условия локального равновесия.

Между тем для ряда сплавов при их быстром переохлаждении могут образовываться метастабильные зародыши Z , более богатые компонентом A или более бедные компонентом B , чем зародыши Z^E . В качестве примера можно привести рост метастабильных зародышей Fe_3B , наряду с зародышами Fe_2B и Fe , в переохлажденном эвтектическом расплаве $Fe-B$ [3]. Поясним механизм роста зародышей на основе приведенной выше диаграммы. Допустим, что при сильном переохлаждении расплава начали образовываться более богатые компонентом A метастабильные зародыши фазы. Если бы у таких зародышей соблюдалось условие локального равновесия, то в соответствии с «равновесной» линией OZ_S^E у них на поверхности образовалась бы избыточная концентрация компонента B , что привело бы к «концентрационному переохлаждению» [1]. Поэтому очевидно, что рост зародыша был бы возможен в случае, если концентрация компонента B отклоняется от равновесных величин в соответствии с линией OZ_E . Такое отклонение становится возможным при высокой скорости роста зародыша, фронт кристаллизации которого захватывает исходную фазу и концентрация компонента B снижается. В результате образуется зародыш состава Z , а у поверхности образуется состав c_1 за счет эффекта захвата примеси [1].

Важно отметить, что в случае роста зародышей Z условие локального равновесия не выполняется, поэтому применение уравнений (1) и использование принципа Онсагера невозможно. В работах [2, 4] предложена вариационная теория, применение которой к физико-химическому описанию системы «зародыш – поверхность раздела фаз – исходный расплав» позволяет получить уравнение скорости роста зародыша при условии отклонения от равновесия. Полученные уравнения [2, 4] могут быть легко преобразованы для случая роста зародыша в эвтектическом переохлажденном растворе. Для фазы Z выражение мольной скорости образования продукта на единице поверхности зародыша имеет вид:

$$I_Z = - \left(\frac{J_A^\Psi}{M_A x_A^\Psi} - \frac{J_B^\Psi}{M_B x_B^\Psi} \right) \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r} \left/ \left(\frac{n_A}{x_A^\Psi} - \frac{n_B}{x_B^\Psi} \right) \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r} + \frac{\rho^\Phi}{M_Z} \frac{dx_A^\Psi}{dt} \right/ \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r}, \quad (2)$$

где для компонентов A и B заданы следующие параметры: J^Ψ – диффузионный поток компонента на поверхность зародыша, x^Ψ – мольная доля компонента у поверхности зародыша, M – молекулярная масса компонентов расплава и зародыша, r – расстояние от центра зародыша. При выводе уравнения (2) использовано допущение о сферической симметрии системы «зародыш Φ – расплав Ψ ».

Моделирование кристаллизации переохлажденного расплава системы $Fe-B$. Разработанная математическая модель применена к процессу кристаллизации расплава $Fe-B$. Система $Fe-B$ является основой для различных многокомпонентных аморфизируемых металлических сплавов [3]. Кристаллизация этой системы характеризуется тем, что при незначительном переохлаждении расплава эвтектического состава в системе образуются кристаллы железа и кристаллы состава Fe_2B . При скоростном переохлаждении дополнительно образуются кристаллы метастабильной фазы Fe_3B . Образование фазы Fe_3B , очевидно, определяется эффектом «захвата примеси» [1].

Для построения модели использовали разработанную ранее [5] методику, учитывающую вероятность зарождения кристаллов каждого типа и скорость их роста, а также уравнения, учитывающие распределение кристаллов по размерам, что позволяет провести расчет макрокристаллизации расплава. Для учета эффектов, связанных с отклонением от равновесия на поверхности

зародышей Fe_3B , полученная модель дополнена выводами на основе уравнения (2). Обобщенная модель включает следующие уравнения:

– интенсивности образования зародышей Fe , Fe_2B и Fe_3B [5]:

$$J_i = N_0 p_i (q_{KPi}) \sqrt{\frac{G_{2i}}{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta G_i(q_{KPi})}{kT}\right), \quad (3)$$

где q_{KP} – число молекул в критическом зародыше, k – постоянная Больцмана, T – температура, $\Delta G(q)$ – изменение энергии Гиббса при образовании зародыша из q молекул, G_2 – вторая производная от $\Delta G(q)$, p – вероятность присоединения частицы к поверхности критического зародыша, N_0 – исходное число молекул в растворе;

– распределения частиц для каждого типа зародышей Fe , Fe_2B и Fe_3B [4, 5]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (Nb)}{\partial q} = 0, \quad (4)$$

$$b_{Fe}(t, q) = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{v^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi), \quad b_{Fe_2B}(t, q) = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi), \quad (5)$$

$$b_{Fe_3B}(t, q) = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe} x_B^\Psi - n_B x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi) + 8\pi R N_A \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_N}, \quad (6)$$

где $N(t, q)$ – такая величина, что для малого интервала Δq размеров зародышей произведение $N(t, q) \Delta q$ равно числу зародышей в выбранном объеме размером от q до $q + \Delta q$, v – удельный объем зародыша, D – коэффициент диффузии, N_A – число Авогадро, x_M^Ψ – средняя доля компонента в растворе, ε – пересыщение раствора по соответствующему компоненту, b – скорость роста частицы (выражения b_{Fe} и b_{Fe_2B} получены в работе [5], скорость роста b_{Fe_3B} метастабильной частицы получена в работе [4]);

– баланса компонентов системы [5]:

$$N_{Fe}^I(t) = N_{ucx} (1 - c^0) - \int_{q_{Fe_2B}}^{\infty} N_{Fe}(t, q) q dq - n_{Fe}^E \int_{q_{Fe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_{Fe} \int_{q_{Fe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (7)$$

$$N_B^I(t) = N_{ucx} c^0 - n_B^E \int_{q_{Fe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_B \int_{q_{Fe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (8)$$

где N_{ucx} – исходное количество молекул в растворе, N_{Fe}^I и N_B^I – оставшееся их количество.

Расчеты проводили для расплава эвтектического состава $Fe_{83}B_{17}$. Уравнения математической модели решали с использованием разностных методов. Для решения уравнений разработан комплекс программ на языке C++. На первом этапе расчетов вычисляли изменения критического размера и интенсивности зарождения зародышей. Расчет показал, что при температурах 1100–1200 К интенсивность зарождения зародышей фазы Fe_3B очень низкая (рис. 2). Действительно, как показали экспериментальные исследования [3], в этом интервале температур преобладает образование и рост зародышей фазы Fe и Fe_2B .

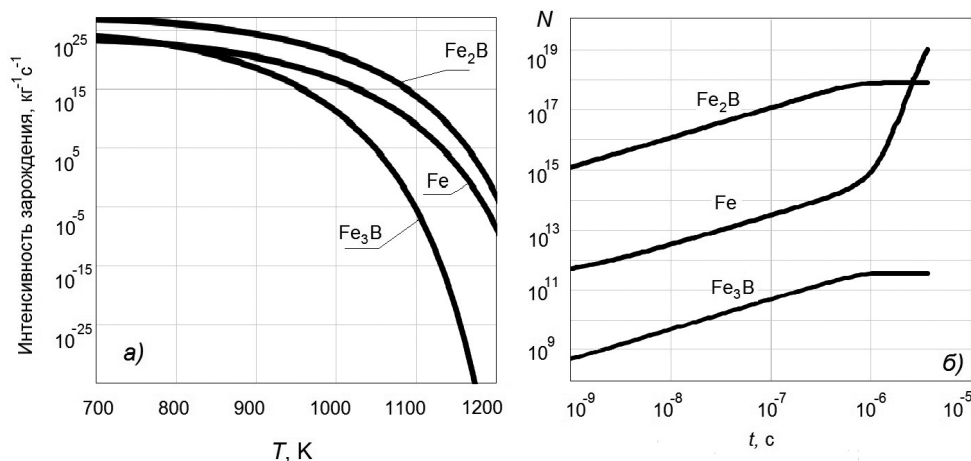


Рис. 2. Изменение интенсивности зарождения зародышей в зависимости от температуры (а) и количества зародышей от продолжительности процесса (б)

При дальнейшем переохлаждении в интервале температуры 1000–1100 К интенсивность зарождения кристаллов Fe_3B становится выше, чем зарождения кристаллов Fe. При более глубоких переохлаждениях интенсивность зарождения фазы состава Fe_3B приближается к интенсивности зарождения фазы Fe_2B . На этом этапе наблюдается активный рост всех трех фаз [3]. Между тем, несмотря на то, что интенсивность зарождения фазы Fe_3B меньше, чем интенсивность зарождения фазы Fe_2B , скорость роста зародышей фазы Fe_3B существенно выше скорости роста зародышей Fe_2B , что подтверждает сделанное выше предположение об особом механизме роста зародышей Fe_3B . К примеру, при моментальном переохлаждении расплава до температуры 1000 К увеличение количества молекул в зародыше в секунду для околоскритического зародыша составляет: $b_{\text{Fe}} = 1,07 \cdot 10^{10}$, $b_{\text{Fe}_2\text{B}} = 7,79 \cdot 10^{10}$, $b_{\text{Fe}_3\text{B}} = 4,01 \cdot 10^{11}$.

На втором этапе проводили расчет изменения количества зародышей в зависимости от времени при температуре 900 К. Расчет подтверждает взаимный рост зародышей каждого состава, что также соответствует результатам экспериментов [3]. На последних этапах кристаллизации раствор обедняется бором, что приводит к более активному росту кристаллов железа.

Разработаны методика расчета кристаллизации переохлажденных эвтектических сплавов и программное обеспечение, позволяющее прогнозировать закономерности кристаллизации переохлажденных эвтектических сплавов при различных условиях, обеспечивая экономию затрат на проведение дорогостоящих экспериментальных работ.

Изучены закономерности кристаллизации эвтектического расплава Fe-B при глубоком переохлаждении. Проведенные расчеты соответствуют экспериментальным данным об одновременном зарождении и взаимном росте фаз Fe и Fe_2B с метастабильной фазой Fe_3B . Показано, что механизм роста зародышей Fe_3B принципиально отличается от роста зародышей Fe и Fe_2B . Скорость роста околоскритических зародышей фазы Fe_3B превышает скорость роста зародышей Fe и Fe_2B . Наблюдается эффект бездиффузионного роста, когда быстро растущая поверхность кристаллов Fe_3B захватывает атомы бора.

Список литературы

1. Herlach D. M., Galenko P., Holland-Moritz D. *Metastable Solids from Undercooled Melts*. Amsterdam: Elsevier, 2007. 448 p.
2. Dudorov M. V. Decomposition of crystal-growth equations in multicomponent melts // *J. Crystal Growth*. 2014. № 396. P. 45–49.
3. Battezzati L., Antonione C., Baricco M., Undercooling of Ni-B and Fe-B alloys and their metastable phase diagrams // *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. V. 247, 1–2, 30. P. 164–171.
4. Дудоров М. В., Рошин В. Е. Моделирование роста кристаллов в многокомпонентных метастабильных сплавах // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2019. № 62 (12). С. 943–949.
5. Дрозин А. Д., Дудоров М. В., Рошин В. Е. и др. Математическая модель образования кристаллических зародышей в переохлажденном расплаве эвтектического сплава // *Вестник Южно-Уральского государственного университета*. Сер. Математика. Механика. Физика. 2012. № 11. С. 66–77.

УДК 544.2; 544.3; 669.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЛАВА ВТ22 С РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ

Н. И. Ильиных, О. В. Романова, М. Н. Захаров, Б. Р. Гельчинский
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, ninail@bk.ru)

В настоящее время титан и титановые сплавы нашли широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве конструкционных материалов. Это обусловлено присущими титану и его сплавам свойствами – высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, немагнитностью, хорошей жаропрочностью [1, 2].

Титановый деформируемый сплав ВТ22 отличается высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Он относится к сильнолегированным сплавам титана, где основными легирующими элементами являются алюминий, молибден, ванадий, железо и хром. Из других примесей следует отметить цирконий, кремний, кислород, углерод, азот и водород. Сплав ВТ22 имеет кристаллическую решетку смешанного класса по структуре $\alpha + \beta$ [2]. Материал ограниченно сваривается, поддается термической обработке в виде отжига, закалки и старения. Титановый сплав ВТ22 используют для изготовления сильно нагруженных деталей и конструкций, длительно работающих при высоких температурах (до 350–400 °С). Он широко востребован в различных отраслях современного машиностроения, например, для производства деталей фюзеляжа, крыла, системы управления, штамповки и крепежа, для получения высоконагруженных деталей и конструкций.

В настоящей работе проведено моделирование равновесного состава и термодинамических характеристик сплава ВТ22 с различными добавками в широком интервале температур. В качестве добавок были использованы порошковые материалы: ПТМ – порошок титана, содержащий не менее 99% Ti, ПНК – порошок никелевый (карбонильный) 99,9% Ni, ПМС – порошок медный стабилизированный с 99,5% Cu, Н70Ю30 – порошок, содержащий 70% Ni и 30% Al.

Исследование проводилось с использованием программного комплекса TERRA и методики термодинамического моделирования [3–4]. Моделируемая система включает в себя газовую фазу, в качестве компонентов которой рассматриваются молекулы, отдельные атомы, атомарные и молекулярные ионы и электронный газ, а также отдельные однокомпонентные конденсированные фазы, состоящие из одного единственного вещества в конденсированном (твердом или жидком) состоянии [3, 4].

Моделирование выполнено в интервале температур 300–3000 К в среде гелия (1 масс. %) при общем давлении, равном 10^5 Па. В состав расчетной системы были включены следующие элементы: He, O, H, Fe, Cr, Ti, Al, V, Mo, Cu, C, Ni. При моделировании учитывали термодинамические свойства указанных выше элементов, а также бинарных, тройных и более сложных соединений в конденсированном (твердом и жидком) и газообразном состояниях, которые могут быть образованы в данной системе. Данные о свойствах компонентов были взяты из базы данных TERRA. PROPS и из литературы [5–8], а также рассчитаны авторами работы с использованием различных расчетных методов [9, 10].

Термодинамическое моделирование равновесных фаз при нагревании ВТ22. Исходный состав расчетной системы (масс. %): Fe – 0,847, Cr – 0,927, Al – 5,73, V – 4,863, Mo – 4,544, C – 0,018, O – 0,156, H – 0,002, Ti – 81,913, He – 1. Состав титанового сплава ВТ22 взят в соответствии с результатами химического анализа промышленного образца.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости содержания компонентов конденсированной фазы. Показано, что основными компонентами конденсированной фазы являются Ti, Ti_3Al , TiAl. Кроме этого, в конденсированной фазе присутствуют ванадий, молибден, хром, TiC, TiO, $FeAl_3$, VN, однако их содержание невелико. Содержание компонентов остается практически неизменным в широком интервале температур. Так, содержание Mo и $FeAl_3$ не меняется в интервале температур 300–3000 К. Содержание Ti и Ti_3Al остается неизменным в интервале температур 300–2300 К. При дальнейшем повышении температуры наблюдается резкое уменьшение массовой доли Ti_3Al , рост содержания титана и появление соединения TiAl, которое существует в интервале 2300–2800 К.

Моделирование системы ВТ22 с добавками ПТМ и ПНК. Исходный состав расчетной системы (масс. %): ВТ22–60, ПТМ – 10, ПНК – 30, He – 1. Показано, что в интервале температур 300–1400 К основными компонентами конденсированной фазы являются NiTi, Ti_3Al и Ti. При $T \geq 1400$ К наблюдается уменьшение содержания NiTi и Ti практически до нуля, а также снижение содержания Ti_3Al от 0,17 (1500 К) до 0,14 (1600 К), сопровождающееся появлением фаз $NiTi_2$ и Ni_5Al_3 . Соединение Ni_5Al_3 существует в интервале температур 1600–2200 К. Соединение Ti_3Al устойчиво до 2200 К, затем (2200–2400 К) происходит его распад, что сопровождается ростом содержания $NiTi_2$ и появлением фазы TiAl, которая существует в узком интервале температур 2300–2800 К. Выше 2900 К содержание $NiTi_2$ резко уменьшается, при этом наблюдается рост содержания титана и появление фазы Ni_3Ti . Содержание компонентов Cr, TiO, TiC, V, $FeAl_3$, TiAl, Ni_5Al_3 , VN в конденсированной фазе незначительно по сравнению с Ti, NiTi, Ti_3Al .

Моделирование системы ВТ22 с добавками ПТМ и Н70Ю30. Проведено моделирование фазообразования при нагревании для двух расчетных систем с различным исходным содержанием

компонентов (масс. %): ВТ22 – 65, ПТМ – 25, Н70Ю30 – 10, Не – 1 и ВТ22 – 65, ПТМ – 30, Н70Ю30 – 5, Не – 1. Показано, что в обоих случаях основными компонентами конденсированной фазы являются титан и интерметаллиды Ti_3Al , $NiTi$, $NiTi_2$, $TiAl$, Ti_3Al . Содержание хрома, ванадия, молибдена, а также соединений $FeAl_3$, TiC , TiO , VH существенно ниже.

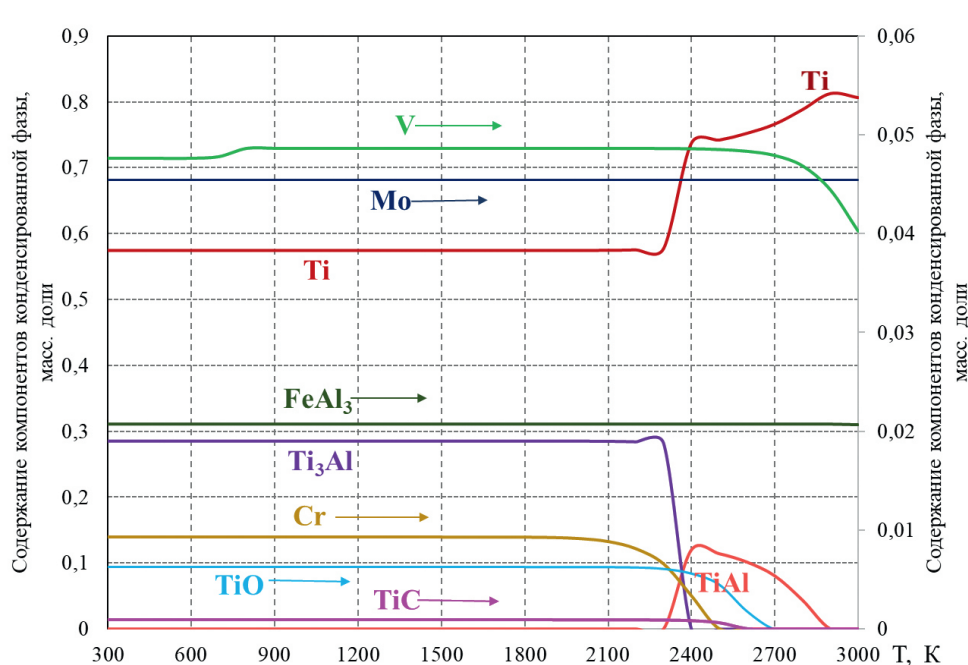


Рис. 1. Температурные зависимости долей компонентов в конденсированной фазе, образуемой при нагревании ВТ22 в среде гелия

Моделирование системы ВТ22 с добавками ПТМ и ПМС. Исходный состав расчетной системы (масс. %): ВТ22 – 70, ПТМ – 25, ПМС – 5, Не – 1. Показано, что основными компонентами конденсированной фазы, образующейся при равновесном нагревании исследуемой системы, являются титан и интерметаллиды Ti_3Al , Ti_2Cu , $TiAl$, содержание других компонентов невелико. Содержание Ti , Ti_3Al , Ti_2Cu остается практически неизменным в широком интервале от 300 до 2600 К, после чего происходит резкое снижение содержания компонентов Ti_3Al и Ti_2Cu , сопровождающееся ростом доли титана и образованием фаз $TiAl$ и $TiCu_2$, причем последние соединения существуют в достаточно узком интервале температур.

Моделирование системы ВТ22 с добавками ПТМ, ПНК и ПМС. Исходный состав расчетной системы (масс. %): ВТ22 – 65, ПТМ – 15, ПНК – 15, ПМС – 5, Не – 1.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости содержания компонентов конденсированной фазы, образующейся при равновесном нагревании исследуемой системы. Как следует из приведенных данных, основными компонентами конденсированной фазы являются Ti , $NiTi$, $NiTi_2$, Ti_3Al , Ti_2Cu , $TiAl$, содержание других компонентов невелико. Содержания Ti и $NiTi$ остаются практически неизменными в интервале от 300 до 1400 К, дальнейшее повышение температуры приводит к снижению массовой доли данных компонентов, причем содержание $NiTi$ падает до нуля. Этот процесс сопровождается образованием фазы $NiTi_2$, содержание которой в интервале 1500–2700 К остается практически неизменным, а при дальнейшем повышении температуры снижается. Соединения Ti_3Al и Ti_2Cu существуют в широком интервале от 300 до 2600 К, их содержание практически не изменяется. Выше 2600 К происходит резкое снижение массовых долей Ti_3Al и Ti_2Cu , коррелирующее с ростом доли титана и образованием фаз $TiAl$ и $TiCu_2$, идентифицированных в достаточно узком интервале температур.

На рисунке 3 представлены температурные зависимости энтальпии и энтропии моделируемой системы. Температурные зависимости термодинамических характеристик исследованных систем не являются монотонными, а имеют изломы, которые можно объяснить фазовыми превращениями.

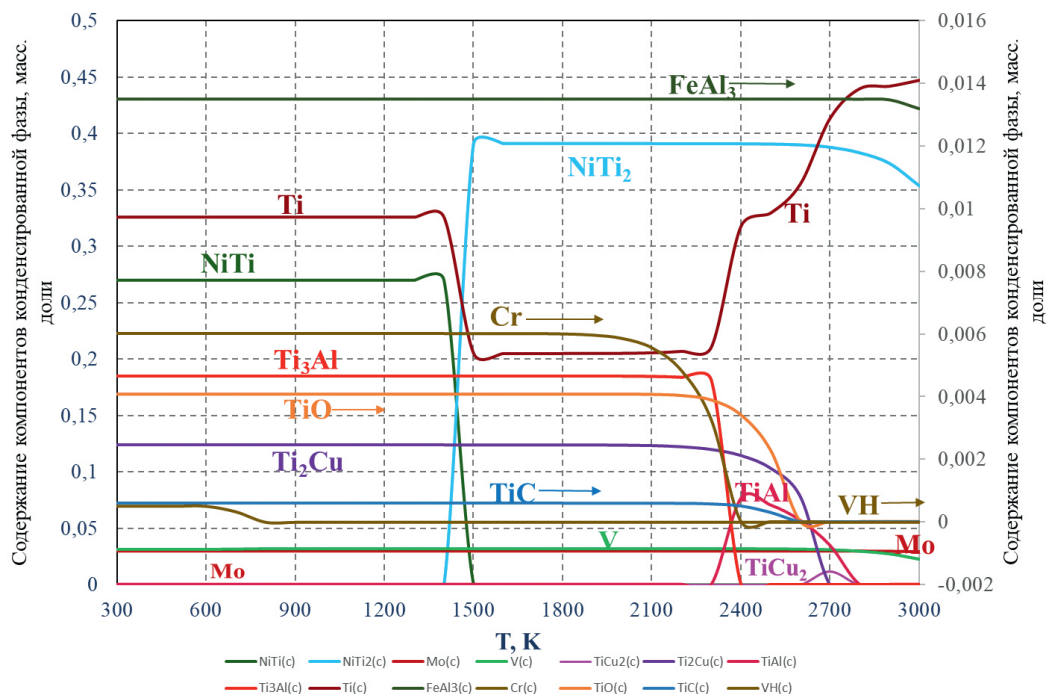


Рис. 2. Температурные зависимости долей компонентов конденсированной фазы, образующейся при нагревании системы VT22 – ПТМ – ПНК – ПМС в среде гелия

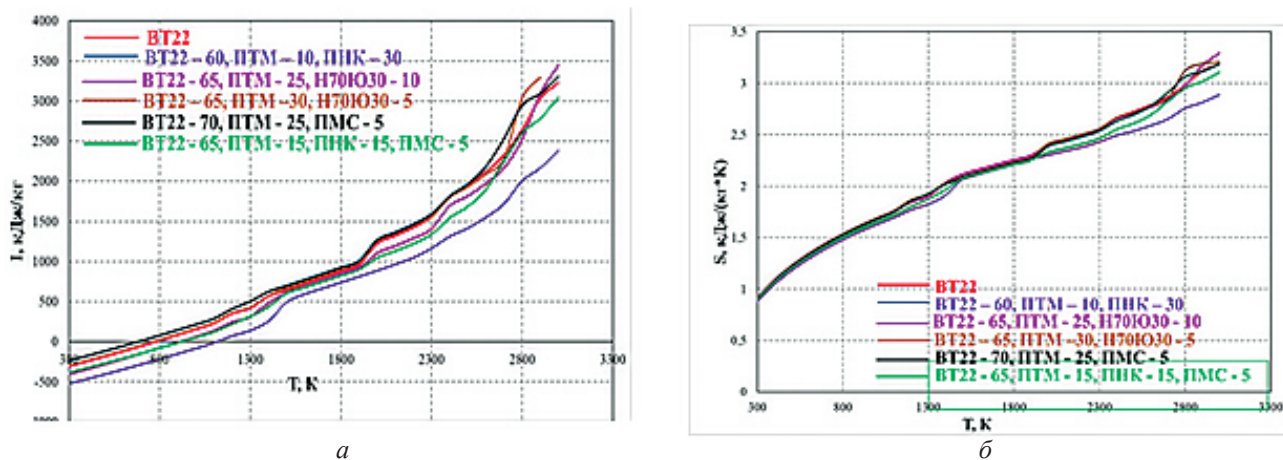


Рис. 3. Температурные зависимости энтальпии (а) и энтропии (б) моделируемых систем

Заключение. Проведено моделирование равновесного состава и термодинамических характеристик сплава VT22 с различными добавками в широком интервале температур. Выявлены основные компоненты конденсированной фазы, образующейся при нагревании исследуемых систем, рассчитано содержание компонентов (в массовых долях), выявлены температурные области их существования. Рассчитаны термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия), определены их температурные зависимости для всех исследованных систем.

Полученные результаты позволяют оценить состав конденсированной фазы, образующейся при равновесном нагревании изученных систем, прогнозировать поведение контактирующих материалов в экстремальных условиях. Следует отметить, что используемые нами методики и алгоритмы расчета предназначены для моделирования равновесных состояний сложных систем и не позволяют находить «траекторию» перехода к равновесному состоянию.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-21-00063 Росатом.

Список литературы

1. Илларионов А. Г., Попов А. А. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие. Екатеринбург: Урал. ун-т, 2014. 137 с.
2. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. 520 с.
3. Трусов Б. Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Приборостроение. 2012. С. 240–249.
4. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1983. 263 с.
5. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the national chemical laboratory for industry. Tsukuba Ibaraki. Japan. 1988. V. 83. P. 27–118.
6. Barin I., Knacke O., Kubashewski O. Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977. 861 p.
7. Massalski T. V. Binary Alloy Phase Diagrams // American Society for Metals. Metals Park. Ohio, 1986. V. 1. 1987. V. 2. 2224 p.
8. Damian M. Cupid, Mario J. Krieger, Fabrichnaya Olga et al. Thermodynamic assessment of the Cr-Ti and first assessment of the Al-Cr-Ti systems // Intermetallics. 2011. V. 19. P. 1222–1235.
9. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А., Маршук Л. А., Ильиных Н. И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН, 1997. 231 с.
10. Васильев В. П., Ильиных Н. И., Тальдрик А. Ф. Связь термодинамических свойств с Периодическим законом // Расплавы. 2015. № 3. С. 61–65.

УДК 544.3.01

СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА ЛИНИЙ ЛИКВИДУС БИНАРНЫХ ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ СМЕСЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Г. Давыдов, Н. К. Ткачев

*(Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,
A. Davydov@ihte.uran.ru)*

Практический интерес к расплавленным галогенидам щелочных металлов обусловлен их широким применением в различных технологических областях при получении легких металлов, электрорафинировании, переработке и т. д. [1]. Большое внимание сосредоточено на использовании фторидных расплавов при проектировании жидкосолевых ядерных реакторов [2]. Достигнуты определенные успехи в развитии ресурсосберегающих и безопасных технологий солнечной энергетики [3]. При использовании щелочно-галлоидных расплавов предлагаются схемы переработки отработавшего ядерного топлива [4].

С фундаментальной точки зрения галогенидные расплавы щелочных металлов являются подходящими модельными объектами как для совершенствования техники высокотемпературных измерений, так и для теоретического описания их свойств. Неудивительно поэтому, что большое внимание сосредоточено и на развитии теоретических подходов к описанию и предсказанию фазовых диаграмм щелочно-галлоидных расплавов. Наиболее распространенным здесь является метод термодинамического моделирования, который основан на использовании модели субрегулярных растворов для вычисления фазовых диаграмм в системах сложного типа, исходя из данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям в более простых системах [3]. С ростом вычислительных мощностей также наблюдается активное развитие методов *ab initio* и молекулярной динамики при рассмотрении расплавленных солей [2]. В результате комбинации этих методов становится возможным учет различных реалистичных типов взаимодействий между ионами, в том числе ион-дипольных эффектов.

В статистической теории жидкостей проблему, связанную с рассмотрением последнего типа взаимодействий, наиболее удобно решать с помощью термодинамической теории возмущений [5], учи-

тывая более сложные эффекты на базе простых аналитических моделей. Так, теорию возмущений успешно применяют для вычислений свойств и фазовых равновесий в металлических сплавах [6].

В настоящем докладе будет представлена модель для расчета равновесий расплав-кристалл, учитывающая на основе термодинамической теории возмущений ион-дипольные взаимодействия в жидкосолевой фазе. Кроме того, будет проведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных по фазовым диаграммам некоторых фторидно-хлоридных смесей с общими катионами и анионами.

Основной вклад в свободную энергию рассматриваемой системы описывается с помощью модели многосортной смеси заряженных твердых сфер (CHS) на основе аналитического решения в среднесферическом приближении (MSA) [7]. В рассматриваемом случае его формулировка для прямых корреляционных функций записывается в виде:

$$C_{ij}(R) = \begin{cases} C_{ij}^{hs}(R), & R \leq d_{ij} \\ -\frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon R k_B T}, & d_{ij} < R \end{cases},$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, z_i – электровалентность частицы i -го сорта, e – элементарный заряд, ε – диэлектрическая постоянная среды, R – межионное расстояние, $C_{ij}(R)$ – прямая корреляционная функция и $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$. Удобно рассмотреть ион-дипольный вклад в свободную энергию расплавленных солей с помощью термодинамической теории возмущений. Тогда свободную энергию расплава, перейдя от радиальных функций распределения к структурным факторам в Фурье-пространстве, можно представить в виде:

$$F_{liq} = F_0 + \frac{1}{4\pi^2} \cdot \sum_{i,j} \sqrt{x_i x_j} \int_0^\infty \phi_{ij}^1(k) \cdot (S_{ij}^0(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk + \frac{\rho}{2} \cdot \sum_{i,j} x_i x_j \phi_{ij}^1(0),$$

здесь – парциальные структурные факторы системы сравнения заряженных твердых сфер, – $\phi_{ij}^1(k)$ Фурье-образ возмущения в парный потенциал взаимодействия за счет ион-дипольных взаимодействий, $\rho = N/V$ – численная плотность. F_0 относится к свободной энергии системы сравнения и включает в себя: идеальный вклад F_{id} ; вклад твердосферного отталкивания F_{hs} в приближении MCSL [8]; кулоновский вклад F_c в среднесферическом приближении [7].

Выражение для Фурье-образа ион-дипольного вклада в парный потенциал имеет вид:

$$\phi_{ij}^1(k) = \pi k E_{ij} \cdot \left(\frac{\sin(kd_{ij})}{k^2 d_{ij}^2} + \frac{\cos(kd_{ij})}{kd_{ij}} - \text{Si}(kd_{ij}) \right),$$

где $\text{Si}(kd_{ij}) = \int_0^{kd_{ij}} \frac{\sin(kR)}{R} dR$ – интегральный синус.

Параметр E_{ij} описывает интенсивность ион-дипольного взаимодействия [9]:

$$E_{ij} = \frac{(\varepsilon - 1)b_i^3 - (\varepsilon + 2)\alpha_i}{(2\varepsilon + 1)b_i^3 - 2(\varepsilon - 1)\alpha_i} \cdot \frac{z_i^2 e^2 b_i^3}{\varepsilon} + \frac{(\varepsilon - 1)b_j^3 - (\varepsilon + 2)\alpha_j}{(2\varepsilon + 1)b_j^3 - 2(\varepsilon - 1)\alpha_j} \cdot \frac{z_j^2 e^2 b_j^3}{\varepsilon},$$

где α_i – поляризуемость иона i -го сорта, b_i – радиус Борновской полости ($r_i = d_i/2$).

Характерный вид структурных факторов системы сравнения заряженных твердых сфер для расплавленных щелочно-галогидных солей показан на рисунке 1, где в качестве примера рассмотрены расплавы NaF и NaCl вблизи температуры плавления.

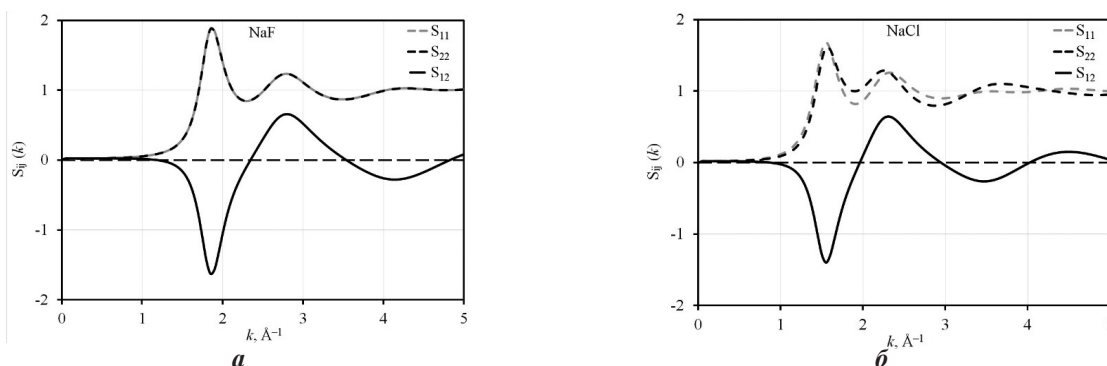


Рис. 1. Зависимости парциальных структурных факторов системы сравнения CHS от волнового числа k для расплавов (а) NaF при температуре 1300 К и (б) NaCl при 1100 К

На рисунке 2 приведены зависимости заряд-дипольного вклада в парный потенциал взаимодействия для расплавленных фторида и хлорида натрия соответственно.

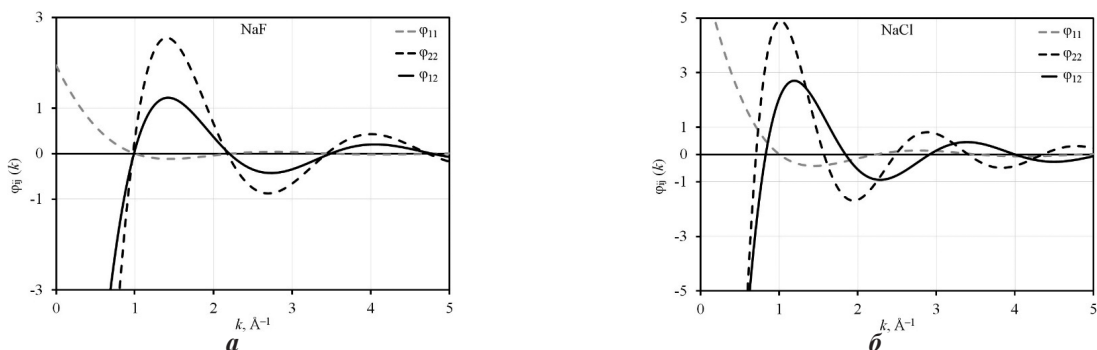


Рис. 2. Зависимости ион-дипольного вклада в парный потенциал взаимодействия от волнового числа k для расплавов (а) NaF при температуре 1300 К и (б) NaCl при 1100 К

Вычисление равновесий расплав-кристалл проводится стандартно посредством приравнивания химических потенциалов компонентов в обеих фазах. Свободная энергия кристаллов вычисляется с помощью уравнения Борна-Майера, которое включает в себя энергию Маделунга и энергию отталкивания электронных оболочек. Кроме того, при расчетах дополнительно учитывается колебательный вклад по модели Дебая.

В качестве примера расчетов поверхности ликвидус рассмотрена бинарная эвтектическая смесь NaF-NaCl с общим катионом (рис. 3), где сплошными линиями обозначены полученные в данной работе зависимости, пунктирными линиями – значения, взятые из базы данных FactSage [10]. Также на рисунке 3 нанесены расчетные значения температур плавления чистых солей, температура плавления и содержание NaF в точке эвтектического равновесия.

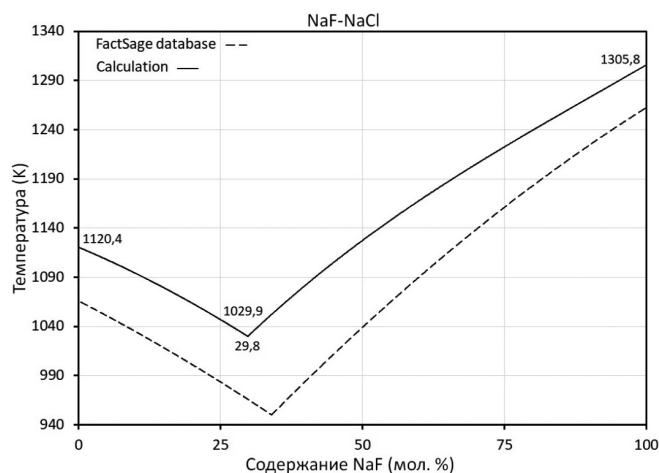


Рис. 3. Кривая ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси NaF-NaCl: сплошные линии – рассчитанные в работе значения, пунктирные линии – данные FactSage

Видно, что рассчитанное положение эвтектической точки смещено в сторону менее тугоплавкого компонента не более чем на 5 мол. %, а температура плавления смеси завышена примерно на 80 К. В целом же рассчитанные кривые ликвидус достаточно хорошо повторяют топологию наблюдаемых зависимостей. Отметим, что при использовании модели заряженных твердых сфер без учета дополнительного ион-дипольного вклада энергия расплавов значительно недооценивается, в результате чего наблюдается более существенное завышение температур плавления. В докладе представлены результаты моделирования фазовых равновесий и для других фторидно-хлоридных расплавов эвтектического типа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-33-90180 и № 18-03-00606.

Список литературы

1. Janz G. J. Molten Salts Handbook. Academic Press Inc. New York, 1967. 602 p.
2. Gaune-Escard M., Haarberg G. Molten Salts Chemistry and Technology. John Wiley & Sons Ltd. United Kingdom, 2014. 632 p.
3. Lantelme F., Groult H. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier Inc., 2013. 592 p.
4. Gaune-Escard M. Molten Salts: From Fundamentals to Applications. Springer Science + Business Media, Dordrecht, 2002. 407 p.
5. Solana J. R. Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids. Taylor & Francis Group, 2013. 406 p.
6. Thakor P. B., Sonvane Y. A., Gajjar P. N., Jani A. R. Thermodynamics of Na-based liquid binary alloys // Phys. Chem. Liq. 2011. V. 49. P. 237–246.
7. Blum L. Primitive electrolytes in the mean spherical approximation // Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives. 1980. V. 5. P. 1–66.
8. Mansoori G. A., Carnahan N. F., Starling K. E., Leland T. W. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 1523–1525.
9. Stillinger F. H. Equilibrium Theory of Pure Fused Salts in: M. Blander (ed) / Molten Salt Chemistry. Interscience Publishers, New York, 1964. 1–108.
10. FTsalt – FACT Salt Phase Diagrams. URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt_Figs.htm.

УДК 546.289:669.783

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ ПРОИЗВОДСТВА ГЕРМАНИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

И. Н. Танутров, С. А. Лямкин, М. Н. Свиридова

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, intan38@live.ru)

Пирометаллургическая технология получения германиевых концентратов из углеродистого сырья сопровождается получением силикатных шлаковых расплавов, в которых концентрируются макрокомпоненты сырья, и технологических добавок – флюса, сульфидизатора, восстановителя, а германий переводится в обогащенные возгоны, используемые для получения концентрата [1]. Состав шлаковых расплавов характеризуется системой $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с содержаниями CaO от 18 до 40%, MgO – от 1 до 6%, Al_2O_3 – от 8 до 22%, SiO_2 – от 38 до 55%. Кроме того, в шлаках присутствуют оксиды железа (от 1,5 до 3,0%), натрия и калия (от 0,8 до 3,0% каждого), а также сульфидная сера (от 1,5 до 3,0%). Сумма содержаний макрокомпонентов составляет от 95 до 99%. Практический интерес представляют шлаки, полученные (табл. 1) ранее из сырья Ангренского (Республика Узбекистан) и Новиковского (Россия, Сахалинская обл.) месторождений, а также получаемые (табл. 2) в настоящее время из сырья Павловского месторождения (Россия, Приморский край). Переработку сырья проводят в две стадии [2, 3]. В первой – сжигают органическую составляющую с утилизацией тепла в котельных или циклонных установках с улавливанием обогащенных германием возгонов, а на второй – первичные возгоны плавят в руднотермических электропечах с улавливанием вторичных возгонов. Из вторичных возгонов формируют стандартные германиевые концентраты [3–6]. В таблицах 1 и 2 приведены составы шлаков циклонных (ЦП) и руднотермических печей (РТП).

Практически важными для выбора агрегатов и технологических режимов являются сведения о свойствах получаемых шлаков. К их числу относятся плотность (ρ , т/м^3) и поверхностное натяжение (σ , мН/м). Данные о плотности и поверхностном натяжении необходимы не только для оценки размеров металлургических агрегатов и полноты разделения металлических и шлаковых расплавов, но также дополняют данные о структуре расплавов.

Составы шлаков из сырья Новиковского (1, 3–7) и Ангренского (2, 8) месторождений
(5, 6, 8 – ЦП, остальное – РТП), %

№	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	S	Основность
1	1,54	35,4	1,3	9,6	42,2	3,9	1,4	1,3	0,87
2	0,90	20,2	4,0	19,7	45,6	1,8	1,2	1,6	0,53
3	1,16	31,3	1,3	12,1	45,1	3,4	1,2	2,6	0,72
4	2,44	33,7	1,8	9,9	45,5	1,0	1,7	2,9	0,78
5	2,19	22,8	1,6	10,2	49,8	0,8	1,3	1,3	0,49
6	2,83	18,3	15,0	11,0	48,2	0,8	1,3	1,3	0,69
7	2,57	23,5	6,0	10,7	50,6	0,8	1,3	1,4	0,59
8	1,67	18,7	3,8	20,6	48,5	1,6	1,3	1,7	0,47

Таблица 2

Составы шлаков из сырья Павловского месторождения, %

№	Шлак	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	S	TiO ₂	Основность
1	РТП (пром.)	11,8	33,1	4,7	2,1	1,5	0,4	48,1	1,60	0,6	0,72
2	РТП (пром.)	9,8	15,5	1,2	2,1	0,6	0,4	31,6	3,60	0,6	0,51
3	ЦП (мод.)	14,1	31,6	3,8	2,5	0,9	0,4	54,5	0,05	0,8	0,60
4	Шлак ЦП (пром.)	26,7	29,2	5,1	4,2	0,7	0,8	49,7	0,02	0,7	0,60

Методика исследований. Объектами являлись промышленные образцы шлаков циклонной плавки и электроплавки. Использовали также образцы шлака циклонной плавки угля и алевролита Павловского месторождения, полученные при моделировании в лабораторных условиях и в период пусковых испытаний. Применили метод полусинтетических образцов, получаемых из промышленных (образцы 3, 4 и 8, табл. 1) путем добавки к ним SiO₂ и CaO, с целью установить влияние основности (К) на ρ и σ , а также сохранить примерное постоянство содержаний других компонентов расплавов. Определение ρ и σ шлаковых расплавов проводили дифференциальным методом, являющимся разновидностью метода максимального давления в пузырьке инертного газа, выдуваемом в расплаве [7–9]. Схема установки обеспечивала измерения ρ и σ с использованием образца расплава в алундовом тигле в инертной атмосфере. Измерения проводили при ступенчатом охлаждении предварительно расплавленной навески шлака от температуры 1450 °С с интервалом 40–50 °С путем погружения измерительного капилляра в расплав микровинтом, начиная с поверхности на глубину с последовательными 3–4 остановками через 20 мм. В каждом измерении проводили компенсацию давления в выдуваемом в расплаве пузырьке газа погружением капилляра сравнения отдельным микровинтом в сосуд с дистиллированной водой при фиксированной ее температуре.

Обработку экспериментальных данных проводили в интервале от 1450 °С до температур затвердевания с вычислением коэффициентов a и b в уравнениях (4) и (5):

$$\rho_T = \rho_0 - aT, \quad (4)$$

$$\sigma_T = \sigma_0 - bT, \quad (5)$$

где ρ – плотность, т/м³, σ – поверхностное натяжение, мН/м; T – температура, К; a , b – термические коэффициенты.

Результаты и их обсуждение. Результаты измерений плотности и поверхностного натяжения шлаковых расплавов (табл. 3 и 4) в практически важном интервале температур (1100–1400 °С), а также в зависимости от основности расплава (К, равного отношению суммы содержаний оксидов кальция и магния к содержанию диоксида кремния) показывают, что изученные расплавы мало отличаются по величинам σ и ρ от шлаков доменной плавки.

**Плотность шлаков из сырья Новиковского и Ангренского месторождений
и результаты статистической обработки экспериментальных данных**

№ по табл. 1	ρ_T , т/м ³ при температуре, °С				$\rho_T = \rho_0 - aT$	
	1400	1350	1300	1250	ρ_0	$a \cdot 10^3$
1	2,51	2,57	2,58	2,59	3,36	0,50
2	2,49	2,55	2,59	2,61	3,85	0,81
3	2,49	2,54	2,55	2,57	3,34	0,50
4	2,55	2,60	2,68	2,72	4,66	1,27
5	2,55	2,58	2,70	2,68	4,26	1,02
6	2,63	2,71	2,69	2,74	3,68	0,62
7	2,47	2,50	2,53	2,58	3,67	0,72
8	2,41	2,60	2,52	2,60	4,00	0,92

Температурные зависимости удовлетворительно (с точностью около 90%) аппроксимируются линейными зависимостями (3) и (4). При этом наблюдается уменьшение этих свойств с ростом температуры (табл. 3–6). Влияние содержаний Al_2O_3 (рис. 1, 2) отчетливо проявляется при изменении основности. По этому параметру изученные расплавы разделяются на три группы с содержаниями Al_2O_3 , %: 9–10, 10–12 и 16–21. Если на кривых ρ наблюдается возрастание плотности с увеличением К, то на кривых σ имеется минимум в интервале К от 0,65 до 0,75. Кроме того, расплавы с содержанием 10–11% Al_2O_3 обладают меньшими значениями σ , чем в других интервалах Al_2O_3 . На абсолютные значения измеренных свойств в сравнении с доменными шлаками также, по-видимому, влияет присутствие в расплаве заметных количеств оксидов щелочных металлов [10].

Таблица 4

**Поверхностное натяжение шлаков из сырья Новиковского и Ангренского месторождений
и результаты статистической обработки экспериментальных данных**

№ по табл. 1	σ_T , мН/м при температуре, °С				$\sigma_T = \sigma_0 - bT$	
	1400	1350	1300	1250	σ_0	b
1	284	291	296	320	659	0,23
2	340	344	354	360	575	0,14
3	267	288	309	305	726	0,27
4	290	293	291	298	365	0,05
5	281	288	271	303	447	0,10
6	312	309	312	313	332	0,01
7	289	284	285	289	288	0,00
8	300	302	337	382	565	0,12

Таблица 5

**Плотность шлаков из сырья Павловского месторождения и результаты статистической обработки
экспериментальных данных**

№ по табл. 2	ρ_T , т/м ³ при температуре, °С				$\rho_T = \rho_0 - aT$	
	1400	1350	1300	1250	ρ_0	$a \cdot 10^3$
1	3,04	3,88	3,76	4,23	19,15	9,40
2	3,07	3,22	3,56	3,94	15,36	7,50
3	2,14	2,56	2,67	2,88	9,43	4,30
4	2,07	2,23	2,40	2,54	7,31	3,10

Поверхностное натяжение шлаков из сырья Павловского месторождения
и результаты статистической обработки экспериментальных данных

№ по табл. 2	σ_T , мН/м при температуре, °С				$\sigma_T = \sigma_0 - bT$	
	1400	1350	1300	1250	σ_0	b
1	313	467	419	531	4026	2,22
2	323	385	440	493	2113	1,06
3	243	300	325	354	1234	0,58
4	218	298	245	370	1562	0,80

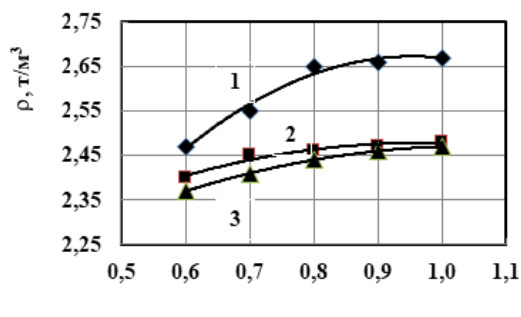


Рис. 1. Влияние основности (К) на плотность расплавов (1400 °С) при содержаниях Al_2O_3 , %: 1 – 9–10; 2 – 10–12; 3 – 16–21

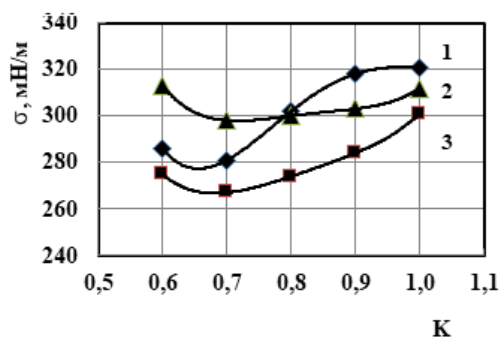


Рис. 2. Зависимости поверхностного натяжения расплавов (1400 °С) от основности (К) при содержаниях Al_2O_3 , %: 1 – 9–10; 2 – 10–12; 3 – 16–21

Результаты исследований обеспечивают обоснованный выбор шлакового режима плавки в процессах обработки германийсодержащих углеродистых материалов с использованием тепла от сжигания топлива, а также от электронагрева. Найденные зависимости свойств шлаковых расплавов от состава позволяют, в частности, поддерживать минимально необходимыми расходы вспомогательных материалов – флюсов, сульфидизаторов и восстановителя. Приведенные данные также могут быть использованы для расчета конструктивных параметров плавильных агрегатов и вспомогательного оборудования, а также для выбора технологического режима.

Полученные данные представляют научный интерес с точки зрения пополнения сведений о свойствах оксидных расплавов сложного состава, в особенности в области низких значений основности.

Выводы. Методом максимального давления в пузырьке инертного газа, выдуваемом в расплаве, определены плотность (ρ) и поверхностное натяжение (σ) силикатных шлаковых расплавов, получаемых при пирометаллургическом производстве германиевых концентратов из сырья бурого угольных месторождений. В температурном интервале 1100–1400 °С использовали дифференциальный вариант, позволяющий повысить точность измерений. Установлено, что значения ρ и σ расплавов находятся в пределах от 2,20 до 4,3 т/м³ и от 218 до 531 мН/м соответственно. Величины ρ и σ существенно зависят от основности (отношения суммы содержаний CaO и MgO к SiO_2), а также содержания Al_2O_3 . Найдено, что температурные зависимости ρ и σ имеют линейный характер с отрицательными температурными коэффициентами.

Работа выполнена в рамках проекта № 18-5-5-42 Программы УрО РАН на 2018–2020 гг. «Фундаментальные проблемы наук о Земле и развития горно-металлургического комплекса» и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24143 мк.

Список литературы

1. Шпирт М. Я. Физико-химические и технологические принципы производства соединений германия. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2006. 286 с.
2. Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Научное обоснование, разработка и внедрение пирометаллургической технологии получения германиевых концентратов // Цветные металлы. 2014. № 2. С. 71–75.
3. Танутров И. Н., Трофимов В. М., Подкопаев О. И. Комплексная переработка германийсодержащих углей с получением концентратов, тепловой и электрической энергии // Сб. тезисов II международного симпозиума «Проблемы комплексного использования руд». СПб., 1996. С. 239–242.
4. Миносьянц С. В., Саенко Н. Д., Миносьянц С. С. Энерготехнологическое проектирование производства германиевого концентрата // Цветная металлургия. 2014. № 5. С. 41–43.
5. Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Изучение свойств германийсодержащих углей и углистых пород // Комплексное использование минерального сырья. 2014. № 3. С. 21–25.
6. Танутров И. Н., Свиридова М. Н., Потапов С. О., Лямкин С. А. Термообработка германийсодержащего углеродистого сырья // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 49. № 2. С. 117–121.
7. Танутров И. Н., Цаболов Ю. А., Вершинин А. Д., Плитанов А. М. Физико-химические свойства расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaS}$, легированных окислами щелочных металлов // Сб. трудов Института металлургии УНЦ АН СССР. Свердловск: Наука, 1977. Вып. 30. С. 108–133.
8. Танутров И. Н., Костенецкий В. П., Леонтьев Г. И., Окунев А. И. Дифференциальный метод измерения плотности и поверхностного натяжения расплавов // Заводская лаборатория. 1970. № 12. С. 1473–1475.
9. Юрьев Б. П. Изучение теплофизических свойств доменных шлаков в процессе их термической обработки // Известия вузов. Черная металлургия. 2014. № 11. С. 5–10.

УДК 669.15'24-198:532.6

ВЛИЯНИЕ СЕРЫ НА МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ РАСПЛАВОВ Fe-Ni И ОКИСЛЕННОЙ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ

*А. С. Вусихис, В. П. Ченцов, Л. И. Леонтьев, Е. Н. Селиванов, С. Н. Тюшняков
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, vas58@mail.ru)*

Переработка окисленных никелевых руд на ферроникель предусматривает использование восстановителя, количество и состав которого определяют качество выплавляемого сплава. Использование углеродсодержащего восстановителя (кокс, уголь, коксик и др.) позволяет выделить сплав с 5–20% [1], а газообразного – с 60–90% [2, 3] никеля. Присутствующая в руде и восстановителях сера частично переходит в сплав. Одними из основных факторов, влияющих на процессы разделения оксидно-металлической эмульсии, являются поверхностные свойства расплавов, в том числе межфазное натяжение. Изменением данных параметров можно влиять на процессы образования металла и его коагуляцию.

В рамках представленной работы проведены измерения межфазного натяжения на границе расплавов Fe-Ni-S и окисленной никелевой руды в интервале температур 1550–1750 °С.

Для измерений выплавлены железоникелевые сплавы с 75 и 25% Ni. Сплавы готовили из карбонильного железа и никеля Н0 чистотой 99,99% при 1600 °С в алундовых тиглях в среде гелия. Серу вводили в расплав в виде сульфида железа, взятого в количестве, обеспечивающем насыщение сплава по сере до 0,2–0,6%.

В качестве материала, формирующего оксидный расплав, взята руда, содержащая, масс. %: 12,8 Fe_{общ}, 6,2 FeO, 11,5 Fe₂O₃, 1,2 CaO, 14,0 MgO, 47,2 SiO₂, 4,1 Al₂O₃, 1,3 NiO, 1,1 Cr₂O₃, п.п.п. 10,4. Руду прессовали в таблетки диаметром 12 мм и высотой 5 мм, которые устанавливали на молибденовую шайбу, а затем на подложку из карбонитрида бора, что предотвращало рас-

текание расплава, образующегося при плавлении. После переплава образец содержал, масс. %: 14,8 Fe_{общ}, 7,1 FeO, 13,2 Fe₂O₃, 1,4 CaO, 16,2 MgO, 54,5 SiO₂, 4,8 Al₂O₃, 1,5 NiO, 1,2 Cr₂O₃.

Измерения поверхностного натяжения расплавов проводили методом капли на поверхности [4–6], которую рассматривали как симметричное тело вращения с вертикальной осью Z, совпадающей с направлением силы тяжести (рис. 1). Совокупность точек на поверхности капли отражается уравнением Лапласа:

$$z = a^2(1/R_1 + 1/R_2), \quad (1)$$

где a – капиллярная постоянная, характерная для каждой жидкости; R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны капли в точке A на поверхности капли, имеющей координаты Z и X.

Однозначного решения уравнения (1) не существует, однако оно может быть получено численными методами для заданной степени точности. По координатам всех точек на поверхности капли определен ее объем (V). Разность плотностей ($\Delta\rho$) жидкости и термодинамически равновесной с ней газовой фазы принята по уравнению:

$$\Delta\rho = m/V, \quad (2)$$

где m – масса капли.

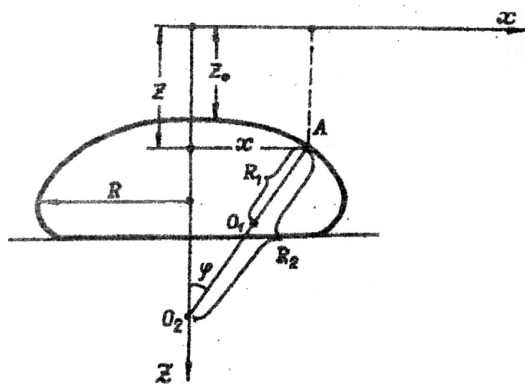


Рис. 1. Схема капли на поверхности подложки

Поскольку плотности газа и расплава многократно отличаются, их разность с большой степенью точности принимают по значениям последнего.

Поверхностное натяжение (σ) вычислено по выражению:

$$\sigma = a^2\Delta\rho g, \quad (3)$$

где a – капиллярная постоянная.

В используемом методе измерений образцы металлических сплавов помещали на подложку из химически чистых оксидов алюминия или бериллия. Центральное сферическое углубление подложки позволяло увеличить объем исследуемого образца, что повышает точность измерений.

Для определения межфазного натяжения на границе оксидного и металлического расплавов использована методика [7], по которой в кольцевую канавку помещали металлический, а по центру – оксидный образцы (рис. 2). Вычисления межфазного натяжения (σ_{12}) проводили по формуле:

$$\sigma_{12} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\sigma_1\sigma_2 \cos \Theta_{12}}, \quad (4)$$

где σ_1 и σ_2 – значения поверхностного натяжения металлического и оксидного расплавов; Θ_{12} – межфазный угол, образованный касательными к профилю ($\alpha + \beta$) межфазных поверхностей в точке контакта.

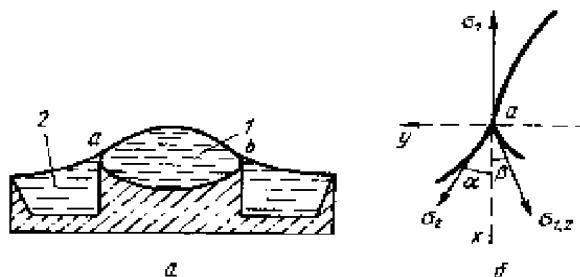


Рис. 2. Схема расположения (а) и контакта (б) оксидного (1) и металлического (2) расплавов на фигурной подложке

Опыты по измерению плотности, поверхностного и межфазного натяжений проведены в атмосфере чистого гелия. Образцы фотографировали при различных температурах, изображения обрабатывали с использованием измерительного микроскопа УИМ-23, результаты измерений пересчитывали по разработанной программе.

Анализ полученных результатов показал, что наличие серы не влияет на плотность расплавов Fe-Ni (табл. 1). Величины (ρ) линейно меняются с температурой (t , °C):

для сплава с содержанием 75% Ni:

$$\rho_1 = 8832 - 0,86t; \tag{5}$$

для сплава с содержанием 25% Ni:

$$\rho_2 = 8466 - 0,84t. \tag{6}$$

Изменения плотности имеют место при варьировании температуры и содержания в сплаве никеля. Повышение температуры с 1550 до 1750 °C ведет к уменьшению плотности сплава, содержащего 25% Ni, с 7164 до 6996 кг/м³. Аналогичные данные имеют место и для сплава с 75% Ni с той разницей, что значения ρ выше имеющих место в предыдущем случае.

Таблица 1

Плотности расплавов Fe-Ni-S, кг/м³

t, °C	Содержание никеля, масс. %							
	25				75			
	Содержание серы, масс. %							
	0	0,2	0,4	0,6	0	0,2	0,4	0,6
1550	7164	7161	7167	7165	7499	7501	7498	7500
1600	7122	7120	7121	7123	7456	7453	7457	7451
1650	7080	7082	7078	7083	7413	7411	7413	7415
1700	7038	7036	7039	7040	7370	7371	7374	7368
1750	6996	6999	7000	6995	7327	7325	7323	7327

Добавка серы значительно влияет на величину поверхностного натяжения (табл. 2). Уравнения, описывающие влияние температуры и содержания серы (C_s , %) на поверхностное натяжение (σ_1 , мДж/м²) расплавов ферроникеля с 75 и 25% Ni, имеют следующий вид ($R^2 = 0,9804$ и $0,9414$):

$$\sigma_1 = 866 + 1,02 \cdot t - 3,14 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 - 2,03 \cdot 10^3 C_s + 1,74 \cdot 10^3 (C_s)^2, \tag{7}$$

$$\sigma_1 = 313 + 1,47 \cdot t - 3,86 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 - 2,06 \cdot 10^3 C_s + 2,0 \cdot 10^3 (C_s)^2. \tag{8}$$

Таблица 2

Влияние температуры на поверхностное натяжение расплавов Fe-Ni-S, мДж/м²

t, °C	Содержание никеля, масс. %							
	75				25			
	Содержание серы, масс. %							
	0	0,2	0,4	0,6	0	0,2	0,4	0,6
1550	1722	1275	1200	1100	1740	1250	1200	1115
1600	1712	1300	1195	1090	1723	1265	1220	1140
1650	1702	1320	1193	1085	1705	1290	1250	1150
1700	1692	1335	1195	1075	1688	1315	1270	1165
1750	1683	1335	1190	1070	1671	1330	1280	1175

Сопоставление данных показывает, что введение серы в металлический расплав существенно снижает поверхностное натяжение. Так, добавка 0,2 масс. % серы в расплав ферроникеля с 75 масс. % Ni при 1550 °C снижает поверхностное натяжение до 1275 мДж/м², а 0,6 масс. % – до 1100 мДж/м². С ростом температуры поверхностное натяжение расплавов Fe-Ni-S несколько возрастает для образцов с содержанием 0,2% S и 75% Ni и во всех рассмотренных случаях для образцов с 25% Ni.

Для расплавов окисленной никелевой руды характерны (табл. 3) существенно меньшие значения поверхностного натяжения (σ_2 , мДж/м²) и плотности (ρ_2 , г/см³). Результаты измерений близки к характерным для силикатных расплавов [7].

Изменения плотности (ρ_2 , кг/м³) и поверхностного натяжения (σ_2 , мДж/м²) оксидного расплава подчиняются линейным уравнениям:

$$\rho_2 = 2247 - 2,1(t - 1550), \quad (9)$$

$$\sigma_2 = 310 - 0,1(t - 1550). \quad (10)$$

Таблица 3

Поверхностное натяжение (σ_2 , мДж/м²) и плотность (ρ_2 , г/см³) расплава никелевой руды

$t, ^\circ\text{C}$	1550	1600	1650	1700	1750
σ_2	310	315	300	295	290
ρ_2	2,227	2,153	2,05	1,964	1,804

Величины межфазного натяжения Fe-Ni-S на границе с оксидным расплавом никелевой руды (табл. 4) меняются в относительно узких пределах 970–1235 мДж/м². Анализ данных показывает, что σ_{12} для всех контактирующих пар металла с оксидным расплавом увеличивается с температурой. Подобная ситуация может быть связана с перераспределением серы между оксидным и металлическим расплавами. Относительно высокое содержание MgO и FeO в оксидном расплаве способствует повышению его емкости по сере и снижению ее доли на межфазной границе.

Уравнения, описывающие влияние на межфазное натяжение (σ_{12} , мДж/м²) температуры и содержания серы при содержании никеля в ферроникеле 75 и 25%, имеют следующий вид ($R^2 = 0,9423$ и $0,8592$ соответственно):

$$\sigma_{12} = 150 + 1,5 \cdot t - 3,93 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 - 1,99 \cdot 10^3 C_S + 1,98 \cdot 10^3 (C_S)^2, \quad (11)$$

$$\sigma_{12} = 4,24 \cdot 10^3 - 3,29 \cdot t + 10^{-3} \cdot t^2 - 3,14 \cdot 10^3 C_S + 4,36 \cdot 10^3 (C_S)^2. \quad (12)$$

Таблица 4

Межфазное натяжение Fe-Ni-S на границе с расплавом никелевой руды, мДж/м²

$t, ^\circ\text{C}$	Содержание никеля, масс. %							
	75				25			
	Содержание серы, масс. %							
	0	0,2	0,4	0,6	0	0,2	0,4	0,6
1550	1600	1140	1100	1030	1620	1010	1095	1160
1600	1590	1155	1120	1050	1600	990	1090	1185
1650	1580	1180	1145	1060	1585	985	1085	1205
1700	1570	1205	1165	1070	1570	975	1090	1220
1750	1560	1220	1175	1075	1550	970	1150	1235

Добавка серы в сплав с 75% Ni приводит к уменьшению σ_{12} в рассмотренных пределах изменения содержания серы (0,2 до 0,6%). В то же время для металлического сплава с 25% Ni увеличение содержания серы меняет межфазное натяжение на границе с оксидным расплавом вплоть до величины 1235 мДж/м².

Таким образом, влияние серы на значения σ_{12} в большей мере проявляется для сплавов с повышенным содержанием никеля. Для сплавов с содержанием никеля 25% введение серы в расплав снижает σ_{12} , а для 75% – повышает. Полученные результаты полезны для пояснения процессов переработки никелевых руд с целью извлечения никеля и железа в виде ферроникеля.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24093 мк.

Список литературы

1. Быстров С. В., Кошель Д. Я. Восстановление оксидов никеля и железа из оксидного шлакового расплава. М.: Альтекс, 2005. 39 с.
2. Крашенинников М. В., Маршук Л. А., Леонтьев Л. И. Селективное восстановление никеля из оксидного расплава // Расплавы. 1998. № 4. С. 45–48.
3. Vusikhis A. S., Dmitriev A. N., Kudinov D. Z., Leontiev L. I. The study of liquid and gas phases interaction during the reduction of metal oxides from the melts by gas reductant in bubbled layer // The Third International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies (MMT-2004). Ariel, Israel, 2004. P. 1_72–77.
4. Dmitriev A., Leontiev L., Vusikhis A., Kudinov D. Liquid and gas interaction during reduction in bubbled layer // Proceeding European Metallurgical Conference Emc 2005. Dresden, Germany, 2005. V. 3. P. 1349–1358.
5. Арсентьев П. П., Яковлев В. В., Крашенинников М. Г. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 512 с.
6. Тавадзе Ф. Н., Хантадзе Д. В., Оникашвили Э. Г. Расчет поверхностного натяжения жидкости по форме лежащей капли // Журнал физической химии. 1970. Т. 44. № 11/12. С. 2910–2912.
7. Chentsov V. P., Shevchenko V. G., Mozgowski A. G., Pokrasin M. A. Density and Surface Tension of Heavy Liquid-Metal Coolants: Gallium and Indium // Inorganic Materials: Applied Research. Materials of power engineering and radiation-resistant materials. 2011. V. 2. № 5. P. 468–473.
8. Попель С. И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
9. Филиппов К. С. Плотность и поверхностное натяжение расплавов железа, никеля и Fe-Cr-Ni сплава, полученных из металла с различной исходной структурой // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 1. С. 94–97.
10. Филиппов К. С., Бурцев В. Т., Сидоров В. В., Ригин В. Е. Исследование поверхностного натяжения и плотности расплавов никеля, содержащих примеси серы, фосфора и азота // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 1. С. 52–56.
11. Анфилогов В. Н., Быков В. Н., Осипов А. А. Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 358 с.

УДК 541.1:669

О ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ И ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Ti – O

Л. Н. Шибанова

*(Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия, ShibanovaLn@mail.ru)*

Для системы «титан – кислород» характерно наличие как стехиометрических (TiO , TiO_2), так и нестехиометрических (TiO_y) оксидов. Стехиометрические оксиды имеют 15–17 ат. % вакансий в подрешетках титана и кислорода, TiO_y имеет базисную кубическую структуру и является соединением, содержащим до 10–15 ат. % структурных вакансий в металлической и кислородной подрешетках.

Соединению TiO_y свойственен нестабильный химический состав, зависящий от температуры системы. Так, уже при 700–800 К TiO_y может претерпевать фазовые превращения с образованием Ti_2O или Ti_3O_2 , Ti_2O_3 , а также других фаз состава Ti_nO_{2n-1} ($n = 2...10$). При более высоких температурах ($T > 1073$ К) в монооксиде титана TiO_y происходят фазовые превращения, связанные с образованием различных сверхструктур: Ti_2O_3 , Ti_4O_5 , Ti_5O_5 , TiO_2 . В литературе есть описание лишь моноклинной структуры Ti_5O_5 и тетрагональных структур Ti_4O_5 , TiO_2 .

При использовании обычных методов синтеза образцы TiO_y почти всегда двухфазны и наряду с неупорядоченной содержат упорядоченную фазу. Известно, что упорядочение заметно влияет на все свойства нестехиометрических соединений, в частности на теплоемкость и энтальпию. Данные о таких свойствах для системы Ti – O ограничены [1–5].

Теплоемкость нестехиометрического монооксида титана TiO_y ($0,8 < y < 1,27$) изучена [1] методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 340...600 К. Энтальпия

для монооксидов титана TiO_y ($\text{TiO}_{0,96}$, $\text{TiO}_{0,99}$, $\text{TiO}_{1,01}$) измерена [2] в интервале 650...2225 К. Так, для области температур 300...1200 К.

$$\Delta H = H_T^0 - H_{298}^0 = 47,866T + 5,351 \cdot 10^{-3} T^2 + 986\,700 T^{-1} - 18\,060, \quad (1)$$

для температурной области 1275...1808 К

$$\Delta H = 70,28T - 33\,240. \quad (2)$$

На температурной зависимости энтальпии при 1275 К и в области 1700–1800 К были обнаружены [2] особенности, связанные с переходами между тремя фазами монооксида титана: низкотемпературной упорядоченной, переходной и высокотемпературной неупорядоченной. По мнению авторов [2], превращение при 1700–1800 К является переходом первого рода с теплотой, равной 2,47 кДж/моль; превращение при температуре 1275 К является фазовым переходом второго рода, близким по своим характеристикам к переходу первого рода.

Температурные зависимости теплоемкостей с высокой точностью определяются известными полиномами:

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}, \quad (3)$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}. \quad (4)$$

Измерения [1] показали, что повышение относительного содержания кислорода в TiO_y приводит к увеличению теплоемкости и величины ΔC_p с возрастанием температуры.

Степень заполнения атомами титана узлов металлической подрешетки можно определить [5] по формуле:

$$x = \rho V C_{\text{Ti}} / N A_{\text{Ti}} m_a, \quad (5)$$

где ρ – пикнометрическая плотность; $V = a^3$ – объем элементарной ячейки; C_{Ti} – массовая доля титана в образце; $N = 4$ – число формульных единиц монооксида TiO_y в элементарной ячейке; $m_a = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг – единица атомной массы.

Относительное содержание вакансий в подрешетке титана равно $s = 1 - x$, степень заполнения узлов неметаллической подрешетки атомами кислорода равна $Z = xy$, относительное содержание структурных вакансий в подрешетке кислорода составляет $c = 1 - Z$ (значения x , y приведены в работе [1]).

В работе выполнена оценка влияния температуры на теплоемкость и изменение энтальпии образования оксидов в системе Ti – O. Содержание титана и кислорода в образцах определяли по величине изменения массы после окисления образцов чистого титана до TiO_2 .

Окисление проводили на воздухе в вертикальной печи сопротивления СШОЛ-1 при повышении температуры до 1200 К в течение 8 часов до достижения постоянной массы. Шлифы, изготовленные из окисленных образцов, анализировали на микроскопе МИМ-8, а затем на микроанализаторе Самевах (содержание примесей в оксиде TiO_2 составляло, масс. %: Fe \approx 0,11; S \approx 0,05; P \approx 0,05; Si \approx 0,04).

Изменение энтальпии в процессе окисления титана определяли на основании известного уравнения Кирхгофа:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right); \quad (6)$$

оценку значений C_p , ΔC_p выполнили по уравнениям (3) и (4).

Расчеты величин ΔH_T , C_p , ΔC_p выполнены для диапазона температур 300...2000 К с привлечением необходимого набора справочных данных [6].

Анализ результатов свидетельствует о том, что процессы окисления металлического титана на воздухе относятся к классу экзотермических ($\Delta H < 0$) и осуществляются с выделением теплоты.

С повышением температуры абсолютная величина $|\Delta H|$ уменьшается (рис. 1).

На рисунке 2 представлена температурная зависимость теплоемкости формирующегося оксида в процессе окисления титана.

Установлено, что во всем интервале температур величина $\Delta C_p > 0$ и уменьшается с ростом температуры (рис. 3).

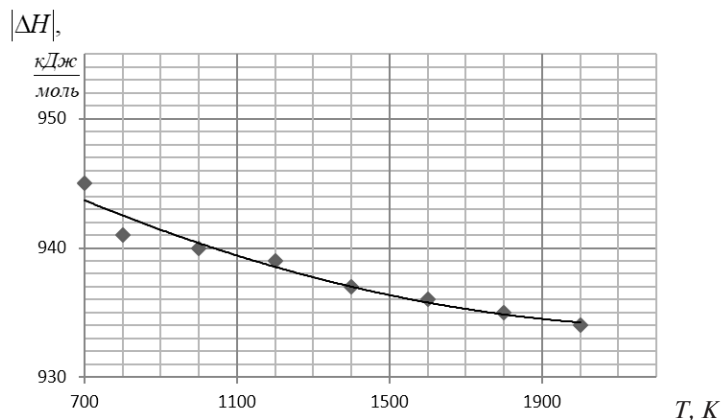


Рис. 1. Зависимость $|\Delta H|$ процесса окисления титана от температуры

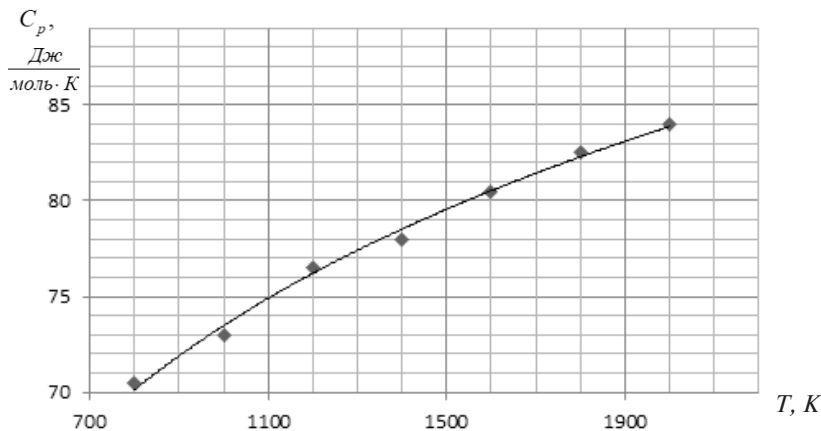


Рис. 2. Зависимость теплоемкости системы Ti – O от температуры в процессе окисления титана

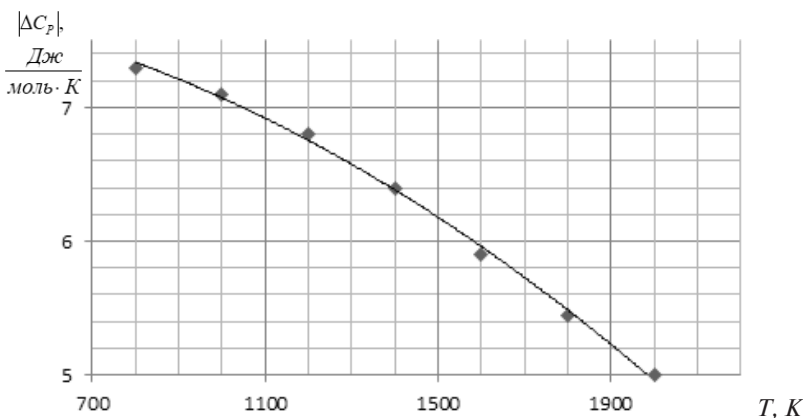


Рис. 3. Зависимость $|\Delta C_p|$ от температуры в процессе окисления титана на воздухе

Результаты расчетов теплоемкости C_p для процесса формирования монооксида TiO_y ($y = 0,99$) согласуются с данными [1, 4], полученными в предположении основного вклада в теплоемкость электронной составляющей γT :

$$C_p(T) = (x + z) \left[C_D \frac{\Theta_D(T)}{T} + \gamma T \right]. \quad (7)$$

Здесь C_D – функция теплоемкости Дебая, теплоемкость при температуре Дебая; Θ_D – характеристическая температура Дебая; $x = \theta_E$ – характеристическая температура Эйнштейна. Для монооксида $TiO_{0,99}$ $\theta_D = 439$ К, $\theta_E = 645$ К, γ – температурный коэффициент $= (2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ Дж/моль·К² [4].

Действительно, теплоемкость связана с колебаниями атомов в кристаллической решетке относительно положений равновесия; частота колебаний определяется характеристической температурой системы.

Согласно нашим расчетам, в диапазоне 300...600 К величина C_p возрастает от 41,23 Дж/моль·К до 59,17 Дж/моль·К, что находится в соответствии с данными [1, 4].

Таким образом, показано, что в начальный период процесса окисления металла в небольшом интервале температур 300...600 К расчет температурной зависимости теплоемкости по уравнению (3) хорошо коррелирует с результатами оценки $C_p(T)$ по уравнению (7), учитывающему функцию Дебая C_D и вклад γT электронной составляющей в теплоемкость.

Расчеты ΔH по уравнениям (1) и (6) приводят к большому расхождению результатов — это касается не только числовых значений ΔH , но и знака этой величины: так, $\Delta H > 0$ при расчетах по уравнению (1), что противоречит природе процессов окисления металлов.

Список литературы

1. Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И. Теплоемкость неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана TiO_x // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1392–1398.
2. Ефремова Р. И., Матизен Э. В. Энтальпия монооксида титана при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. № 2. С. 265–273.
3. Okaz A. M., Keesom P. H. Specific heat and magnetization of the superconducting monoxides NbO and TiO // Phys. Rev. B. 1975. V. 12B. № 11. P. 4917.
4. Березовский Г. А., Пауков И. Е. Исследование термодинамических свойств окислов титана и ванадия // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 6. С. 1541–1544.
5. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 580 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. СПб.: Медный всадник, 2003. 240 с.

УДК 544.778.4

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТИ НА ТЕЧЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО МАТЕРИАЛА

*Ю. Г. Целищев, А. И. Нечаев, Н. С. Воронина
(ПФИЦ УрО РАН, г. Пермь, Россия, tselishch@yandex.ru)*

Эффективность технологических процессов с использованием дисперсных материалов в порошковой металлургии и других отраслях промышленности (химической, пищевой, фармацевтической, косметической) связана с процессом течения частиц и реализации высоких показателей их текучести. Текучесть порошков также оказывает существенное влияние на работоспособность технологических установок по измельчению, перемешиванию и дозированию материала.

Показатели текучести порошкообразных материалов зависят от формы частиц, наличия жидкости и ее содержания, гранулометрического состава порошков, условий их хранения и использования, свойств частиц, жидкости и окружающей среды. Наличие жидкой фазы, химически инертной к порошкообразному материалу, приводит к появлению прослоек в порах материала и в местах контакта частиц, возникновению в них капиллярных сил и к уменьшению электростатических и ван-дер-ваальсовых сил между частицами [1–3].

Целью работы являлось определение влияния жидкости и ее содержания на закономерности течения дисперсного порошкообразного материала и оценка величины и влияния капиллярных сил взаимодействия частиц на их течение.

Непосредственные исследования и измерения капиллярных сил, действующих между частицами порошков, связаны со значительными трудностями, обусловленными малыми размерами частиц и жидких прослоек, небольшими величинами сил индивидуальных контактов, спецификой объектов исследования. Специфичным, например, является высокая температура прослоек, образованных расплавами металлов при жидкофазном спекании тугоплавких частиц, или значи-

тельный диапазон изменения сдвиговых усилий, необходимых для перемещения частиц, соединенных вязкой прослойкой, например, из низкомолекулярных жидких полимеров и олигомеров.

Для преодоления отмеченных трудностей и для возможности прогнозирования влияния параметров частиц, жидкости и окружающей среды на исследуемые характеристики порошкообразных материалов нами для исследования таких систем использовано экспериментальное и расчетное моделирование капиллярных сил между частицами и экспериментальное моделирование течения порошков.

По результатам анализа представленных различными авторами расчетных зависимостей и методов для определения капиллярных сил, действующих между частицами [3–8], было определено, что в настоящее время отсутствует метод расчетного моделирования сил, учитывающий комплексное влияние различных параметров дисперсных материалов, жидкой прослойки и окружающей среды, имеющий экспериментальное подтверждение и позволяющий описывать капиллярные явления в порошкообразных материалах различной природы.

Для решения поставленной задачи были проведены микроскопические исследования жидкой прослойки с применением оптической и атомно-силовой микроскопии и экспериментальные измерения капиллярных сил между двумя модельными частицами на разработанной установке. Рассматривалось взаимодействие микрочастиц и сферических сегментов большой кривизны, что позволило определить величины сил с большей точностью. Предложены расчетные зависимости для определения капиллярных сил между двумя модельными частицами. Полученное хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений сил ($K_{\text{коррел.}} \sim 0,99$) позволило использовать предложенные расчетные зависимости для разработки расчетной модели и моделирования капиллярных сил между частицами с учетом их форм; рассматривали сферу, конус и плоскость, размеры и свойства частиц, прослойки и окружающей среды.

Зависимость капиллярной силы (F_k) от относительного объема жидкой прослойки φ ($\varphi = V_{\text{ж}} / (2 \cdot V_{\text{ч}})$ – отношение объема прослойки к объему частиц), полученная при расчетном моделировании в среде Lazarus взаимодействия двух сферических частиц, при изменении зазора (h) между частицами и угла смачивания частиц жидкостью (θ) приведена на рисунке 1.

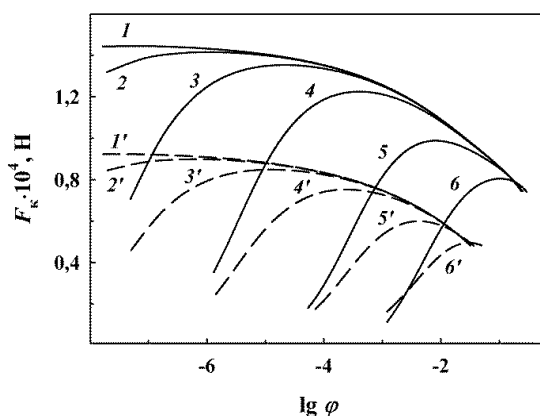


Рис. 1. Зависимость F_k от φ при изменении зазора h (мкм): 0,001 (1, 1'); 0,01 (2, 2'); 0,1 (3, 3'); 1 (4, 4'), 10 (5, 5'); 50 (6, 6') и угла θ (град): 0 (1–6); 50 (1'–6')

В качестве частиц рассматривали стеклянные микрошарики размером 630 мкм, коэффициент поверхностного натяжения жидкости составлял 72,8 мН/м (вода). Измеренный угол смачивания частиц жидкостью (q) равнялся 29°. Для оценки его влияния рассматривали диапазон изменения q от 0 до 50° (кривые 1–6 и 1'–6'). Из приведенных данных видно, что максимальное значение капиллярной силы достигается для «контактирующих» частиц (кривые 1, 1'). С увеличением зазора между частицами (кривые 2–6, 2'–6') и объема прослойки зависимости принимают экстремальный характер, максимум которой смещается в область больших объемов жидкой прослойки.

Появление капиллярных сил между частицами порошка с жидкостью приводит к изменению характера его течения. Исследования основных закономерностей течения порошков в зависимости от размеров частиц, содержания жидкости и режимов течения были проведены на реометрах Rheotest 2.1 и RN4.1 с модифицированными для исследования течения порошков измерительными

ми ячейками и на порошковом реометре Freeman FT4. В качестве модельных объектов для исследований выбраны порошки стеклянных микрошариков, оксидов титана и кремния.

Зависимость когезии частиц ($K_{\text{кор}}$) при течении порошка из стеклянных микрошариков от изменения содержания воды ($V_{\text{ж}}$) в образцах определена на порошковом реометре Freeman FT4 для различных фракций частиц (зависимости 1–3 на рис. 2) и смеси фракций частиц (зависимость 4 на рис. 2).

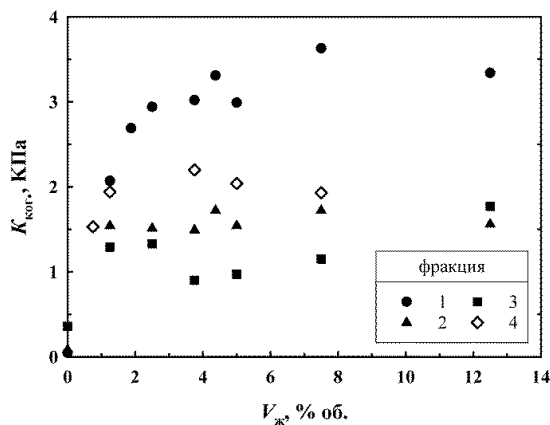


Рис. 2. Изменение когезии частиц от содержания жидкости в образцах при их течении. Фракции частиц (мкм): 20–50 (1); 100–200 (2); 500–650 (3); смесь фракций 20–50 и 500–650 (4)

Видно, что увеличение содержания жидкости приводит сначала к росту когезии частиц, одного из основных показателей течения порошка, и к ухудшению его текучести, а затем к установившимся величинам когезии (образцы 1–3) и, соответственно, мало изменяющейся текучести порошка. Зависимости предела текучести порошков стеклянных микрошариков, оксидов титана и кремния от содержания жидкости, полученные на реометрах Rheotest 2.1 и RN4.1, имеют экстремальный характер. Такие особенности полученных зависимостей когезии и предела текучести обусловлены действием капиллярных сил, с ростом содержания жидкости сначала увеличивающихся, достигающих максимума и затем уменьшающихся, что согласуется с их расчетными значениями (рис. 1).

По величинам показателей текучести порошков – коэффициента текучести, индексов стабильности и скорости течения – определено, что порошки характеризуется различной стабильностью и сильно когезионным характером течения. Получено, что на течение смеси крупных и мелких частиц затрачивается меньше энергии.

Предложенная расчетная модель для определения капиллярных сил между частицами может быть применена к частицам и жидкостям другой природы при условиях их взаимной химической инертности, смачиваемости частиц жидкостью и близкими к исследуемым микрочастицам формой и размерами. Модель также позволяет качественно оценить влияние сил на закономерности течения микродисперсного порошка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект номер 20-03-00861_а.

Список литературы

1. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков. М.: Химия, 1976. 432 с.
2. Исаев Е.А., Чернецкая И.Е. Гранулообразование: теория и эксперимент. Курск: ЮЗГУ, 2015. 227 с.
3. Megias-Alguacil D., Gauckler L.J. Capillary and van der Waals forces between uncharged colloidal particles linked by a liquid bridge // Colloid Polym Sci. 2010. № 288. P. 133–139.
4. Mitarai N., Nori F. Wet granular materials // Advances in Physics. 2006. № 55. P. 1–45.
5. Dörmann M., Schmid H.-J. Simulation of Capillary Bridges between Particles // Procedia Engineering. 2015. № 102. P. 14–23.
6. Gogelein C., Brinkmann M., Schroter M., Herminghaus S. Controlling the Formation of Capillary Bridges in Binary Liquid Mixtures // Langmuir. 2010. № 26 (22). P. 17184–17189.
7. Butt H.-J., Kappl M. Normal capillary forces // Advances in Colloid and Interface Science. 2009. № 146. P. 48–60.
8. Wählander M., Hansson-Mille P.M., Swerin A. Superhydrophobicity: Cavity growth and wetting transition // Journal of Colloid and Interface Science. 2015. № 448. P. 482–491.

Раздел 2

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МЕТАЛЛУРГИИ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БРИКЕТОВ ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ДОМЕННОЙ ПЛАВКЕ ШИХТЫ С ПОВЫШЕННОЙ ДОЛЕЙ ОКАТЫШЕЙ

И. С. Берсенева¹, А. А. Солодухин¹, В. В. Брагин¹, Ю. А. Чесноков²

(1 – ООО «НПВП ТОРЭКС», г. Екатеринбург, Россия, i.bersenev@torex-npvp.ru;

2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, garlics@list.ru)

Одной из важнейших тенденций в современной практике доменного производства является повышение доли окатышей, что связано как с общим ростом предложения на рынке окатышей, так и с их высокой металлургической ценностью [1–5]. Увеличение доли окатышей в шихте доменных печей обуславливает не только корректировку технологии производства чугуна, но и изменение баланса железосодержащих отходов при снижении производства агломерата [5–7]. Предельным вариантом повышения доли окатышей является полное исключение из шихты агломерата и использование отходов, например, в составе брикетов [8–10]. Целью настоящей работы служит анализ вариантов предлагаемых мероприятий для оценки технико-экономических показателей работы доменной печи.

Методология данного исследования основана на физическом моделировании процесса получения брикетов, исследования их металлургических свойств и математического моделирования доменного процесса с использованием балансовой логико-статистической модели доменной плавки, входящей в состав информационной системы «Интерактивные расчеты в черной металлургии», разработанной в ИМЕТ УрО РАН [11, 12]. В качестве объектов исследования выбраны брикеты из отходов, компонентный и химический состав которых приведен в таблицах 1 и 2 соответственно. Выбор состава брикетов определялся следующими условиями: утилизация (рециклинг) заданного количества железосодержащих отходов; достижение основности ($B = CaO/SiO_2$) брикетов от естественной до 5,5 ед.; использование в качестве связующего цемента; использование в качестве флюсующего агента гидратированной (гашеной) извести. Размеры брикетов выбраны из условия соответствия требований для стандарта ISO 13930 (диаметр $d = 40$ мм, высота $h = 40$ мм). Исходные материалы высушивались до постоянной массы, дозировались и гомогенизировались путем совместного помола. Гомогенизированная масса увлажнялась и прессовалась при давлении 40 МПа на универсальной гидравлической машине ВТ1-FR050THW/A1K. Средняя влажность образцов составила 8–10 масс. %. Полученные брикеты выдерживались 28 суток в воздушно-сухих условиях хранения для определения марочной прочности и коэффициента размягчения (атмосферостойкость). Коэффициент размягчения определялся в соответствии с общепринятой методикой, изложенной в [13].

Таблица 1

Дозировка компонентов брикетов

№	Дозировка компонентов брикетов (сух. масса), масс. %								
	В	Мелочь мет. брикетов	Шлам	Окалина	Колош. пыль	Отсев окатышей	Шлам КХП	Известь гашеная	Цемент
1	5,03	13,83	9,41	2,52	11,42	18,63	1,50	32,34	10,35
2	5,51	13,48	9,18	2,46	11,14	18,16	1,46	35,30	8,83
3	4,47	15,10	10,28	2,76	12,47	20,33	1,64	28,24	9,18
4	3,32	17,16	11,68	3,03	13,73	22,39	1,80	21,77	9,33
5	2,77	18,40	12,53	3,36	15,20	24,78	2,00	14,63	9,12
6	1,28	21,90	14,91	4,00	18,09	29,50	2,38	0,00	9,22

Химический состав брикетов, масс. %

№	Свойства брикетов							
	B	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	ппп	Расход, т. т. /год
1	5,03	32,34	6,25	31,40	0,93	1,65	14,68	831,50
2	5,51	31,74	5,94	32,70	0,86	1,70	14,18	846,50
3	4,47	35,35	6,31	28,18	0,90	1,56	14,37	759,00
4	3,32	39,91	6,78	22,48	0,94	1,38	14,60	671,50
5	2,77	42,76	6,94	19,20	0,94	1,29	14,50	626,00
6	1,28	50,52	7,62	9,75	0,99	0,99	14,69	529,00

Для определения коэффициента размягчения часть брикетов помещалась в сосуд с водой так, чтобы уровень воды в сосуде был выше верха брикетов не менее чем на 20 мм. В таком положении образцы выдерживались в течение 48 ч. У водонасыщенных и сухих брикетов определялась прочность при сжатии. По результатам измерений определялся коэффициент размягчения, который определялся как отношение предела прочности влагонасыщенных брикетов к пределу прочности сухих брикетов. Брикеты считаются водостойкими, если коэффициент размягчения составляет не менее 0,8 [13]. Испытания восстановимости проводились по ГОСТ 17212-84, прочность при восстановлении по ISO 13930, определение температуры начала размягчения и температурного интервала размягчения по ГОСТ 26517-85. Результаты определения металлургических свойств брикетов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Металлургические свойства брикетов

Опыт №	1	2	3	4	5	6
Предел прочности при сжатии, МПа, брикетов (влажные)	2,9	3,8	4,2	4,3	5,1	4,4
Предел прочности при сжатии, МПа, брикетов (сухие)	2,5	3,5	4,1	4,2	4,3	4,4
Коэффициент размягчения, Кр	1,20	1,10	1,02	1,02	1,20	1,00
Выход фракции +6,3 мм при испытании ISO 13930 (LTD+6,3), %	1,6	1,3	5,8	2,7	3,3	13,6
Выход фракции -3,15 мм при испытании ISO 13930 (LTD -3,15), %	97,5	95,8	91,4	93,6	93,8	82,2
Выход фракции -0,5 мм при испытании ISO 13930 (LTD -0,5), %	84,8	54,9	73,1	76,4	73,6	65,0
Степень восстановления, %	68,6	48,5	71,1	56,7	57,3	92,1
Температура начала размягчения, °С	1090	1000	920	1060	1180	1290
Температура плавления, °С	1290	1150	1080	1380	1400	1430
Интервал размягчения-плавления (ТИРП)	200	150	160	320	220	140
Прочность на сжатие, МПа	2,5	3,5	4,1	4,2	4,3	4,4

Анализ полученных данных свидетельствует, что металлургические свойства брикетов существенно ниже требований, предъявляемых к железорудным составляющим доменной шихты. Причиной этого является использование в качестве связующего вещества цемента. Цементный камень, как продукт гидратации алюмосиликатов кальция, сохраняет прочность только в условиях сохранения минеральной структуры гидратов (т. е. пока в составе минералов находится H₂O). При нагреве в шахте доменной печи гидраты разлагаются, что обуславливает разрушение брикетированного сырья. Эта ситуация усугубляется при добавлении в шихту брикетов гидратной извести, для получения требуемой основности брикетов, которая при нагреве разлагается, усиливая процесс разрушения брикета.

Для оценки эффективности использования брикетов совместно с окатышами были проведены расчеты показателей доменной плавки при использовании в шихте опытных брикетов и окатышей (таблица 4)¹. Результаты расчета показателей доменной плавки приведены в таблице 5.

Таблица 4

Металлургические свойства опытных окатышей

№ пробы	Химический состав, %					CaO/SiO ₂	Металлургические свойства обожженных окатышей					
	Fe	FeO	CaO	MgO	SiO ₂		LTD +6,3	LTD -0,5	R _r	T _n	T _k	ТИРП
1	60,6	0,64	4,38	0,26	8,20	0,53	95,7	3,0	66,6	1180	1290	110
2	60,4	1,57	3,87	1,44	8,07	0,48	98,1	1,9	65,1	1050	1220	170
3	62,6	2,43	3,12	1,29	6,61	0,47	99,0	1,0	61,9	1010	1150	140
4	61,10	0,36	4,98	0,46	6,12	0,81	43,7	17,6	70,9	1130	1360	230
5	63,90	0,54	4,15	0,36	3,77	1,10	92,4	4,8	79,9	990	1205	215
6	65,7	0,98	3,12	0,68	2,84	1,10	64,1	9,2	70,9	1020	1200	180

Таблица 5

Результаты моделирования доменной плавки

Показатель	Ед. изм.	окатыши № 1 брикеты В2 = 5,03	окатыши № 2 брикеты В2 = 5,51	окатыши № 3 брикеты В2 = 4,47	окатыши № 4 брикеты В2=3,32	окатыши № 5 брикеты В2 = 2,77	окатыши № 6 брикеты В2 = 1,28
Производительность печи	т/сут.	9089	9117	9594	8153	9120	8941
Кокс	кг/т чугу.	435,85	431,68	423,6	423,09	420,46	415,7
Вынос пыли	кг/т чугу.	26,3	26,15	25,26	24,39	25,72	24

Полученные данные показывают, что использование брикетов на цементной связке отрицательно влияет на показатели доменной плавки вследствие низких значений их металлургических свойств. Это приводит к увеличению выноса пыли и снижению производительности доменных печей. При этом низкое качество брикетов на цементной связке в целом может компенсироваться высокими значениями металлургических свойств окатышей при повышении их доли в шихте.

Работа выполнена в рамках Проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-24143/19 и Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

Список литературы

1. Приказ Министерства промышленности и торговли РФ от 5 мая 2014 г. № 839 «Об утверждении Стратегии развития черной металлургии России на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 года и Стратегии развития цветной металлургии России на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 года».
2. Буданов И. А. Новые условия формирования российского рынка металлов // Сталь. 2018. № 8. С. 64–72.
3. Зиновьева Н. Г. Тенденции экспорта и импорта стальной продукции России в 2017–2018 гг. // Бюллетень «Черная металлургия». Т. 75, № 8. 2019. С. 903–911.
4. Современный доменный процесс. Введение / М. Геердс, Р. Ченьо, И. Курунов, О. Лингарди, Д. Риккетс. М.: Металлургиздат, 2016. 280 с.
5. Управление металлургическими свойствами железорудных окатышей как основа стратегии повышения эффективности доменного производства / А. В. Козуб, А. И. Панченко, Н. Т. Эфендиев, Р. И. Исмагилов, А. А. Солодухин, В. А. Горбачев, Ю. А. Чесноков // Металлургия чугуна – вызовы XXI века. Труды VIII Международного конгресса доменщиков. М.: Издательский дом «Кодекс», 2017. С. 508–516.
6. Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии черной металлургии: учебное пособие / Ю. Г. Ярошенко, Я. М. Гордон, И. Ю. Ходоровская; под ред. Ю. Г. Ярошенко. Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. 670 с.
7. Справочник наилучших доступных технологий в промышленности по переработке черных металлов / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, Некоммерческое партнерство «Центр Экологической Сертификации – Зеленые стандарты». М.: ООО «Деловые медиа», 2013. 612 с.

¹ Обозначения в таблице 4: Fe, FeO, CaO, MgO, SiO₂ – содержание химических компонентов; CaO/SiO₂ – основность (отношение содержания оксида кальция к оксиду кремния); LTD +6,3 и LTD -0,5 – показатели индекса разрушения по ISO 13930 (выход фракций +6,3 мм и -0,5 мм); R_r – степень восстановления, %; T_n и T_k – температура размягчения и плавления, °С.

8. Некоторые особенности технологии доменной плавки с низким выходом шлака / Е. Н. Виноградов, А. А. Калько, Е. А. Волков, А. С. Нестеров, Н. Г. Иванча // *Металлургия чугуна – вызовы XXI века. Труды VIII Международного конгресса доменщиков*. М.: Издательский дом «Кодекс», 2017. С. 51–58.
9. Модернизация производства АО «Уральская Сталь» как часть стратегии развития холдинга «МЕТАЛЛОИНВЕСТ» / Н. К. Анисимов, М. Н. Нафталь, Е. В. Маслов, Д. Л. Бурцев, А. А. Солодухин, И. С. Берсенева // *Металлург*. 2016. № 7. С. 4–6.
10. Возможности утилизации железосодержащих отходов АО «Уральская Сталь» в условиях повышения доли окатышей в шихте доменных печей / И. С. Берсенева, А. А. Солодухин, А. Ю. Фукс // *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. 334–336.
11. Ченцов А. В., Чесноков Ю. А., Шаврин С. В. Балансовая логико-статистическая модель доменного процесса. Екатеринбург: НИСО УрО РАН, 2003. 164 с.
12. Чесноков Ю. А. Информационная система «Интерактивные расчеты в черной металлургии» // *Черная металлургия*. 2015. № 12 (1392). С. 63–67.
13. Белов В. В., Петропавловская В. Б. Краткий курс материаловедения в строительстве и технологии конструкционных материалов для строительства: учебное пособие. М.: Издательство ассоциации строительных вузов, 2006. 208 с.

УДК 004.942:519.876.5:669.162.263

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПЕРВОГО ПЕРЕДЕЛА ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИФРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В РАМКАХ «ИНДУСТРИИ 4.0»

*А. Н. Дмитриев, М. О. Золотых, Г. Ю. Витькина, Р. В. Алекторов
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, andrey.dmitriev@mail.ru)*

Аглококсодоменное производство (первый передел) является одним из важнейших звеньев в схеме переработки железных руд в сталь. По циклу «доменная печь – конвертер» производят около 95% стали по сравнению со схемой передела «металлизация – электроплавка», где доля производства составляет 4% по 2010 г. При этом в 2019 г. мировое производство стали достигло 1869,9 млн т. Большую роль при разработке, совершенствовании и применении технологий производства агломерата и окатышей, кокса, чугуна имеют математические модели соответствующих процессов и агрегатов.

Наиболее развитыми и широко используемыми в настоящее время являются математические модели доменного процесса. Применение математических моделей для решения практических задач доменной плавки при переработке различного железорудного сырья стало необходимым и неизбежным по двум основным причинам: во-первых, в связи с тем, что проведение промышленных экспериментов на действующих доменных печах является дорогостоящим и технологически опасным, во-вторых, математическое моделирование позволяет исследовать поведение железорудного сырья новых месторождений. Среди известных многочисленных математических моделей наиболее значимыми можно считать приведенные в работах [1–3].

В последние годы в связи с развитием вычислительных средств, систем контроля и автоматизации, способов сбора, обработки, хранения и передачи информации перешли к цифровизации и цифровой трансформации металлургического производства [4–6]. При этом, на наш взгляд, важнейшими составляющими «цифровой металлургии» являются математические модели физико-химических процессов, протекающих в агрегатах, и базы данных по соответствующим переделам. Важнейшим элементом перехода на цифровую металлургию является концепция «Индустрия 4.0», предусматривающая сквозную цифровизацию всех металлургических переделов, в отличие от «Индустрии 3.0», включающей автоматизацию отдельных процессов и металлургических агрегатов.

Металлургические комбинаты с полным циклом включают в себя производство агломерата, кокса, чугуна, стали, проката. Использование цифровых технологий на ряде металлургических комбинатов России является неотъемлемой частью разработки и совершенствования передовых

технологий. Так, на ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» разработана корпоративная информационная система управления производством и качеством продукции. В работе [7] рассмотрены особенности и функциональные возможности основных составляющих этой системы. Представлены комплексные информационно-технологические решения реализации цифровых способов для обеспечения стабильности технологий в сочетании с управлением производственными процессами.

Цифровизация – двигатель «Индустрии 4.0». Для металлургических предприятий становится реальным интернет вещей, цифровые представители (двойники) при использовании большого объема данных (Big Data). Для разработки цифровых двойников (математических моделей) металлургических агрегатов и пирометаллургических процессов используются различные языки программирования: C#, Java, Python, LabView, при этом каждый язык имеет свои преимущества.

Металлургические компании обладают большой возможностью трансформации своих ценностных цепочек в результате внедрения цифровых технологий, которые позволяют одновременно оптимизировать качество обслуживания клиентов, уровень рентабельности и товарные запасы. «Облачные озера» обеспечивают быстрый доступ к данным, при этом затраты меньше, чем при перестройке информационно-технологической среды. При переходе металлургических компаний к цифровизации приоритетом является коммерческая, а не технологическая составляющая.

Кроме ПАО «ММК», внедрением «Индустрии 4.0» и цифровой трансформацией активно занимаются НЛМК, «Металлоинвест» [4, 6], Лебединский и Михайловский ГОКи, ОЭМК, «Уральская сталь» [6] и др.

Концепция цифровой трансформации базируется на трех основных элементах производства: технологическом процессе, технологическом оборудовании и технологическом персонале [5]. Важным является визуализация рабочих процессов и отображение документации. Делается вывод, что цифровая трансформация – прямое следствие «Индустрии 4.0».

При обсуждении понятия «Индустрия 4.0 – цифровые технологии» в черной металлургии указано, что применение цифровых технологий является не самоцелью. Важно понять, как цифровые технологии могут улучшить производство. Под «Индустрией 4.0» понимают уже протекающий технологический процесс с охватом всей сети создания добавленной стоимости. Отмечается важность интернета вещей и интернета людей, «облачных» вычислений (Cloud Computing), методов анализа данных (Big Data анализ, искусственный интеллект).

В последние годы широко обсуждают вопрос о формировании новой модели экономического развития, учитывающей реализацию принципов «Индустрии 4.0», в частности возможностей цифровой трансформации промышленности. В последней работе проанализировано состояние уральской металлургии. Результаты подтверждают наличие возможностей цифровой трансформации металлургического комплекса региона. Отмечено, что ПАО «ММК» в 2018 г. запущен проект формирования «цифрового завода», объединяющего кислородно-конвертерный и листопрокатный цеха системами цифрового управления. Аналогичную систему в рамках отдельных производств, учитывающую создание цифровых моделей-двойников, апробировало ПАО «НЛМК».

Институт металлургии УрО РАН более 40 лет занимается вопросами математического моделирования, контроля и управления пирометаллургическими процессами аглококсо доменного производства. Современный уровень этих работ прекрасно вписывается в понятия и терминологию «Индустрии 4.0» и цифровой трансформации.

Цель этих работ – оптимизация металлургических процессов на основе применения компьютерных моделей. Объекты исследования: доменные печи и связанные с ними металлургические агрегаты агломерационного и коксохимического производств (первый передел). Методы решения: авторские математические модели пирометаллургических процессов Mathematical Models (цифровые двойники реальных металлургических процессов), методология Big Data, концепции Internet of Things и Internet of People, технология Clouds and Mobility. Ниже представлены некоторые основные разработки.

Двумерный и трехмерный анализ и прогноз явлений газодинамики, теплообмена, восстановления в доменной печи с использованием комплекса двумерных математических моделей: поля скоростей газа, температурные поля газа и шихты, поля степеней восстановления железа, концентрационные поля диоксида углерода. Определение местоположения и формы зоны когезии с учетом неравномерности распределения шихтовых материалов и газа по радиусу и окружности доменной

печи, а также с учетом зависимости температур размягчения и плавления железорудных материалов от степени восстановления железа.

В основу анализа положен комплекс двумерных математических моделей [3], включающий совместно работающие, на основе единой базы данных, двумерные модели газодинамики, теплообмена, восстановления, а также одна из балансовых моделей, позволяющих определить расходы кокса и дутья, количество газа, температуру фурменного очага, используемых как входные параметры двумерных моделей [2–5].

Балансовая равновесная математическая модель. Анализ работы многих доменных печей за длительный период позволил сделать предположение, что в определенной зоне печи реакции восстановления вюстита и магнетита стремятся к термодинамическому равновесию. Это равновесие связано с фактически реализуемым в доменной печи зональным режимом восстановления оксидов железа и реакциями регенерации оксида углерода и водорода. Эта модель позволила разработать новую методику определения эффективности работы доменных печей.

Балансовая логико-статистическая модель. Эта модель не имеет аналогов, включает в себя наиболее значимые с точки зрения конечных результатов закономерности тепло- и массообмена, статистические данные. В качестве исходных данных в балансовой логико-статистической модели используют только независимые переменные, в том числе характеристики качества железорудных материалов; внутренние параметры работы печи, в частности, степень использования восстановительного потенциала горнового газа и температура колошникового газа являются результатами расчета. Выходным параметром наряду с другими является производительность печи, что принципиально важно.

Математическая модель газодинамики. В ней впервые реализован расчет газодинамической сетки и поля скоростей газа с использованием теории функций комплексного переменного при решении задачи о точечном источнике. Учитывается реально существующий в доменной печи закон изменения давления по высоте.

Математическая модель теплообмена. Впервые получено аналитическое решение задачи о нагреве слоя при противоточном движении шихты и газа в случае произвольного изменения по высоте печи коэффициента теплоотдачи, теплоемкости потока газа и отношения теплоемкостей потоков шихты и газа, с использованием поля скоростей газа.

Математическая модель восстановления. Впервые выполнено численное решение системы дифференциальных уравнений массообмена и восстановления при введении в нее в явном виде модуля скорости газа, получаемого из математической модели газодинамики, а также с учетом зависимости суммарного коэффициента массообмена как от температуры, так и от степени восстановления железа.

Математическая модель зоны когезии. Местоположение и форма зоны когезии определяется с учетом температур размягчения и плавления железорудного материала в зависимости от степени восстановления железа.

Объединение безразмерных балансовых и двумерных математических моделей в комплекс выполнено на основе единой базы данных. В их числе металлургические характеристики железорудного агломерата и обожженных окатышей (восстановимость, горячая прочность, температуры размягчения и плавления) и кокса (горячая прочность, реакционная способность).

На рисунке 1 в качестве примера приведено трехмерное температурное поле газа в доменной печи для четырех произвольных вертикальных плоскостей.

Мониторинг состояния огнеупорной футеровки горна доменной печи с использованием математической модели тепловых процессов в кладке горна доменной печи [8]. Система мониторинга внедрена на пяти доменных печах металлургических комбинатов Китайской Народной Республики (2010–2014 гг.).

Разработаны математическое описание, алгоритм и компьютерная программа расчета двумерных температурных полей в любом вертикальном и горизонтальном сечении футеровки горна доменной печи. Расчет ведется путем решения уравнений теплопроводности с использованием показаний большого числа датчиков температуры (до 1000), вмонтированных в футеровку печи между огнеупорными блоками. Алгоритм расчета усовершенствован в части учета сложного профиля нижней части доменной печи с использованием теоремы отсчетов. Использована система сбора, обработки и передачи информации от датчиков температур в базу данных программы. Непрерывный контроль изменения температуры в каждой точке позволяет определить оставшуюся

юся толщину огнеупорной футеровки или появление гарнисажа и предупредить персонал печи о начале разгара футеровки. Разработанный интерфейс программы позволяет мастеру печи использовать многие дополнительные функции контроля, в частности историю показаний датчиков, оставшейся толщины стенки и т. д.

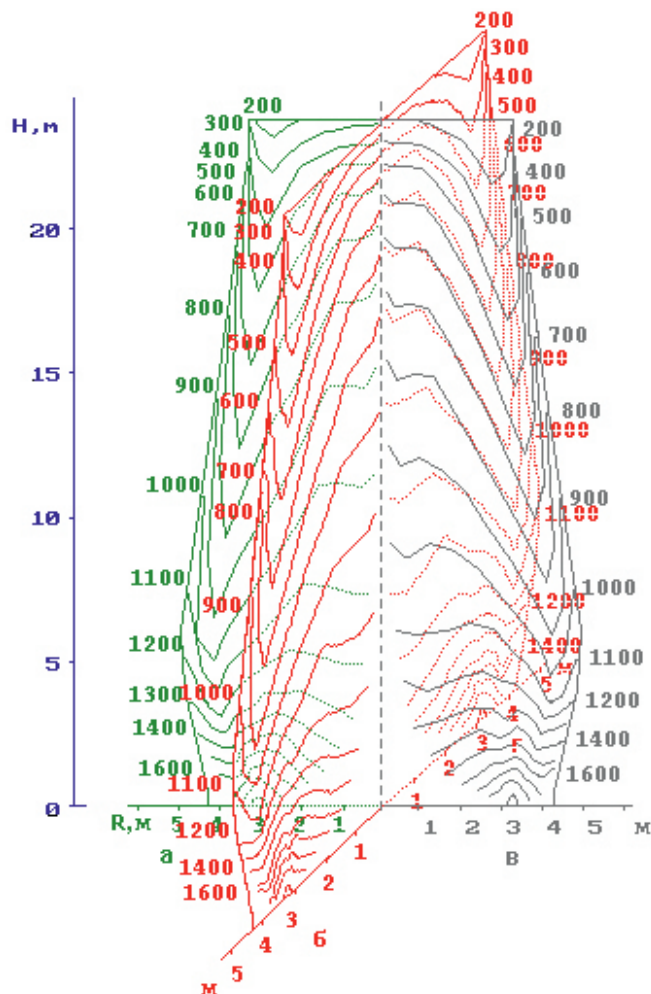


Рис. 1. Трехмерное температурное поле газа в доменной печи

На рисунке 2 показана линия разгара в горне доменной печи № 1 объемом 1750 м³ на металлургическом комбинате Jinan Iron & Steel Company (г. Цзинань) через два года после задувки.

Оптимизация состава и повышение металлургических характеристик железорудного агломерата (восстановимость, горячая прочность, температуры размягчения и плавления) и кокса (горячая прочность, реакционная способность) с целью повышения эффективности доменной плавки – увеличения производительности и снижения расхода энергоносителей [9]. Используется методика оценки влияния металлургических характеристик железорудного сырья и кокса на технико-экономические показатели доменной плавки, созданная на основе комплекса двумерных математических моделей. Разработаны методики прогноза металлургических характеристик железорудного сырья и кокса на основе состава исходной шихты. Производится определение эффективности работы доменных печей с использованием балансовой равновесной математической модели доменного процесса с учетом качества железорудного сырья и кокса, а также дутьевых условий доменной плавки. Примером подобных исследований являются сквозные работы по формированию качества железорудного сырья и кокса на аглофабрике АО «ЕВРАЗ КГОК» и коксохимпроизводстве ПАО «ММК» и оценке изменений технико-экономических показателей работы доменных печей АО «ЕВРАЗ НТМК» и доменном цехе ПАО «ММК» [10].

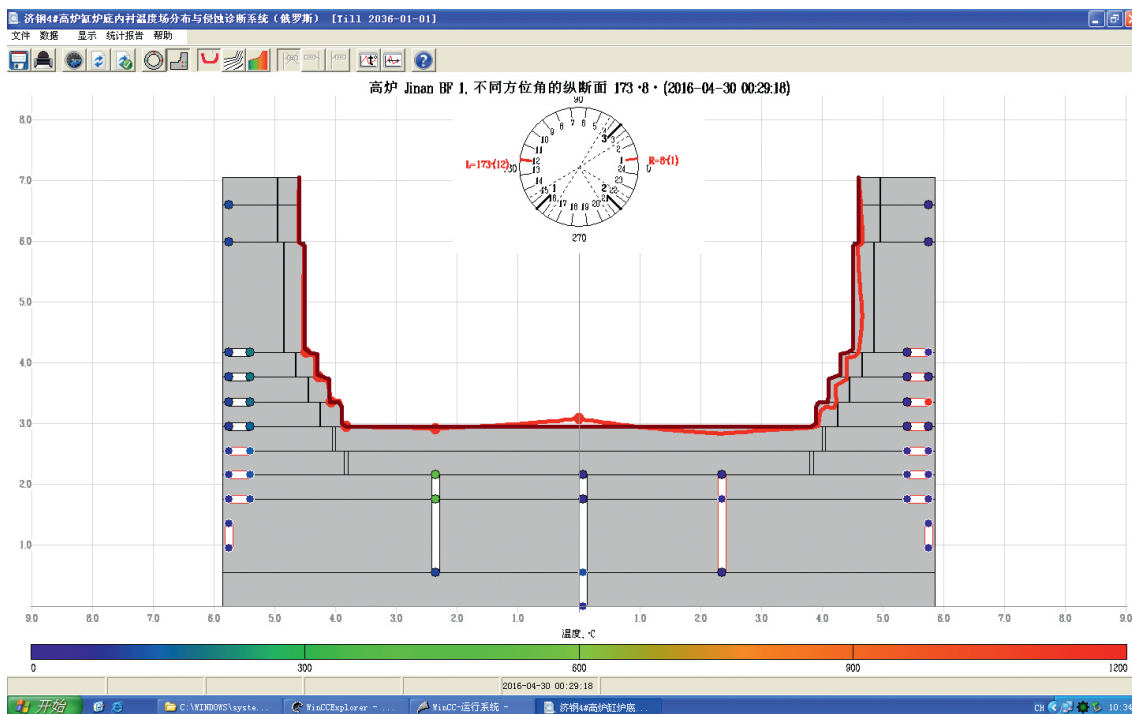


Рис. 2. Состояние огнеупорной футеровки горна доменной печи № 1: красная линия – профиль горна для азимута 173° (слева) и 8° (справа) на 30.04.2016 через два года после задувки (30.05.2014)

На рисунке 3 приведена блок-схема определения влияния металлургических характеристик железорудного сырья и кокса на показатели доменной плавки.



Рис. 3. Блок-схема определения влияния металлургических характеристик железорудного сырья и кокса на показатели доменной плавки

Таким образом, предложены технические решения по совершенствованию аглококсодоменового производства с использованием цифровых технологий в рамках «Индустрии 4.0». Эти технические решения апробированы на аглофабриках, коксохимпроизводствах и доменных цехах России и Китая.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

Список литературы

1. Omori Y. Blast Furnace Phenomena and Modelling. London: Elsevier, 1987. 631 p.
2. Спиринов Н. А., Лавров В. В., Рыболовлев В. Ю., Гилева Л. Ю., Краснобаев А. В., Швыдкий В. С., Онорин О. П., Щипанов К. А., Бурыкин А. А. Математическое моделирование металлургических процессов в АСУ ТП. Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2014. 558 с.
3. Dmitriev A. N. Mathematical modeling of the blast furnace process. Cambridge: Cambridge Scholars Publishing Ltd, 2019. 330 p.
4. Холкин Д. А. Цифровая трансформация: хайп и реальность // Металлы Евразии. 2019. № 4. С. 16.
5. Дозорцев В. М. Цифровая трансформация производства в металлургии // Металлы Евразии. 2019. № 4. С. 17–18.
6. Феоктистов В. Н. ММК: пространство промышленной диджитализации // Металлы Евразии. 2019. № 4. С. 20.
7. Шиляев П. В., Ушаков С. Н., Еремин А. А., Феоктистов В. Н., Корнилов В. Л., Капцан Ф. В., Шмаков В. И., Урцев В. Н. Корпоративная информационная система управления производством и качеством продукции ПАО «ММК» // Металлург. 2019. № 8. С. 5–13.
8. Дмитриев А. Н., Чесноков Ю. А., Чэнь К., Иванов О. Ю., Золотых М. О. Система контроля разгара огнеупорной футеровки горна доменной печи // Сталь. 2013. № 11. С. 8–14.
9. 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. Vol. 602–604. P. 365–375.
10. Dmitriev A. N., Vitkina G. Yu., Petukhov R. V. The physicochemical bases of the pyrometallurgical processing of the titanomagnetite ores // Pure and Applied Chemistry. 2017. Vol. 89. Issue 10. P. 1543–1551.

УДК 541.135

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕРИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВА LiCl-KCl-CeCl_3

В. В. Смоленский, А. В. Новоселова, А. Л. Бове
(Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия, valeri.smolenski@mail.ru)

Расплавленные соли – перспективная среда для использования в качестве растворителя в экстракционной металлургии. В частности, расплавленные хлориды являются хорошим реакционным электролитом для селективного растворения или осаждения чистых реагентов. В настоящее время используют несколько способов получения высокочистых веществ:

- дистилляция в вакууме: основана на разнице между летучестью основного вещества и присутствующих в нем примесей;
- термическое разложение летучих соединений металлов: в ходе химической реакции металла с реагентом происходит образование газообразного продукта с его последующим разложением и выделением высокочистого металла;
- зонная плавка: основана на разнице растворимости примесей в твердом и жидком состояниях;
- электрохимический способ очистки металлов (до 99,95–99,99%): в ходе электролитического рафинирования в расплавленных солях.

Черновой церий для рафинирования содержит примеси алюминия, железа и кремния. Для получения металлического церия высокой чистоты необходимо обеспечить следующие условия: исходные компоненты солевого расплава (LiCl , KCl , CeCl_3) должны содержать минимальное количество примесей; температура должна быть оптимальной для снижения коррозионных процессов; плотность тока при электролизе должна обеспечивать минимальное растворение электроположительных примесей из черногого церия и минимальное их осаждение в рафинированном металле.

Циклические вольтамперограммы расплава $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{CeCl}_3$ при температуре 773 К, зарегистрированные на молибденовом инертном электроде при разных скоростях сканирования,

приведены на рисунке 1. На вольтамперограмме зафиксирован только один катодный пик тока и соответствующий ему анодный пик тока относительно хлорного электрода сравнения. Анализ циклических вольтамперограмм показал, что потенциал пика тока восстановления ионов Ce^{3+} до металла смещается в отрицательную область с увеличением скорости сканирования. В то же время ток катодного пика прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации во всем исследуемом диапазоне потенциалов. Согласно теории циклической вольтамперометрии, катодный процесс восстановления ионов церия (III) до металла протекает необратимо, в одну стадию по реакции $\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}$ и контролируется скоростью переноса заряда.

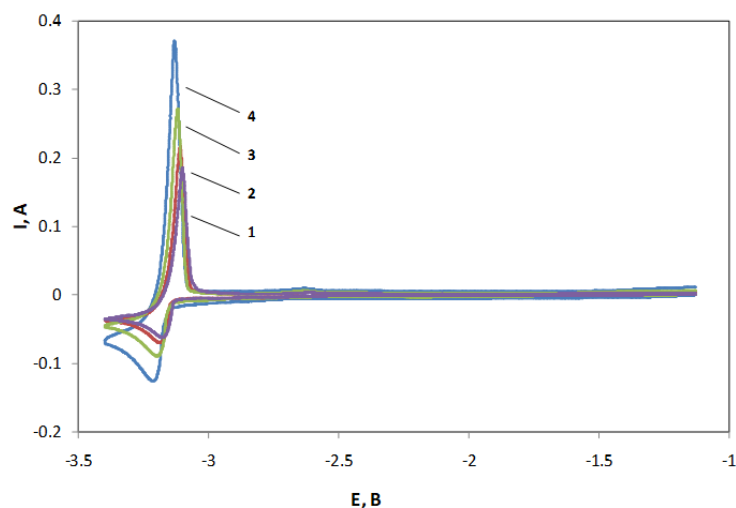


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-CeCl_3 (2,88 масс. %), при 773 К на молибденовом электроде ($S = 0,24 \text{ см}^2$) при скоростях сканирования, В/с: 1 – 0,075; 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,5

Электрорафинирование церия проводили в расплаве 3LiCl-2KCl эвтектического состава при температуре 773 К в гальваностатическом режиме. Масса катодных осадков составляла 2–5 г, концентрация ионов Ce (III) в электролите – 2,5–6,4 масс. %. Ток электролиза варьировали в диапазоне от 50 до 200 мА, катодная плотность тока отличалась от анодной в 1,5–3 раза. Основным критерием выбора величины катодного тока является корреляция между концентрацией церия в расплаве и величиной тока электролиза. На рисунке 2 представлена фотография катодного осадка металлического церия, полученного при электролизе расплава LiCl-KCl-CeCl_3 при температуре 773 К и токе электролиза 40 мА/см^2 .

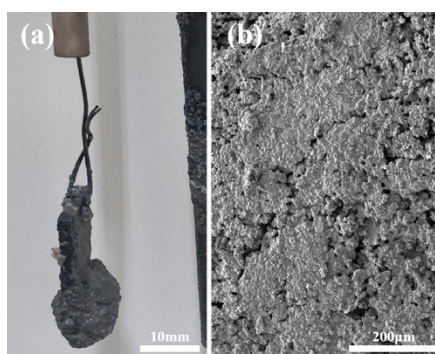


Рис. 2. Фотографии (при разном увеличении) осадка металлического церия, полученного электролизом расплава LiCl-KCl-CeCl_3 при температуре 773 К (a) и токе электролиза 40 мА/см^2 (b)

Рентгенограмма катодного осадка после его отмытки в дистиллированной воде приведена на рисунке 3. Видно, что основной фазой является металлический церий. Появление оксидов связано с взаимодействием металла с водой в процессе отмытки.

На рисунке 4 представлена зависимость состава катодного продукта от плотности тока. При изучении влияния плотности тока на содержание примесей в катодном продукте установлена тенденция уменьшения их количества с увеличением плотности тока. Оценено взаимодействие

материала тигля с расплавленной солевой смесью в процессе электрорафинирования. В экспериментах использовали 4 типа тиглей (оксидные – Al_2O_3 , MgO и бескислородные – C , Mo). Эксперименты проводили при оптимальных плотностях тока в процессе электрорафинирования ($20\text{--}60\text{ мА/см}^2$). В ходе гальваностатического электролиза было установлено, что на поверхности всех тиглей образуется осадок в виде тонкой пленки, состоящей из разных соединений, содержащих кремний, железо и алюминий.

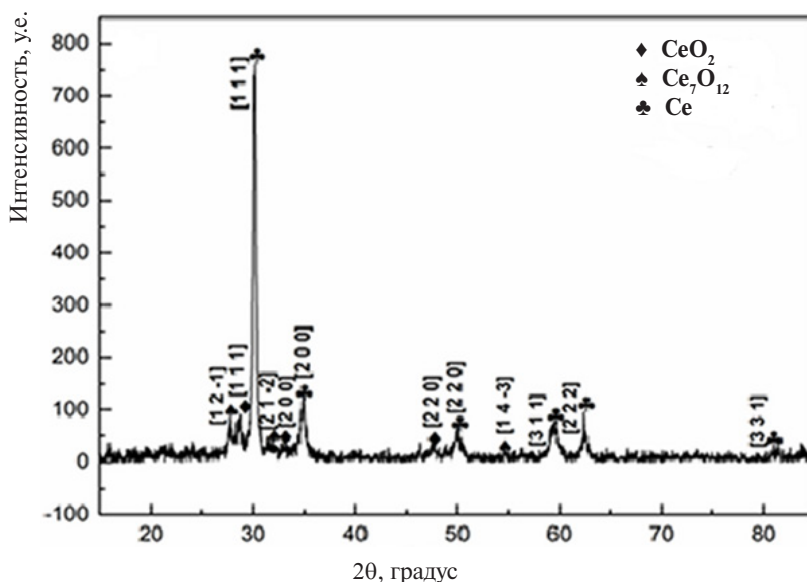


Рис. 3. Рентгенограмма катодного осадка после отмывки в дистиллированной воде

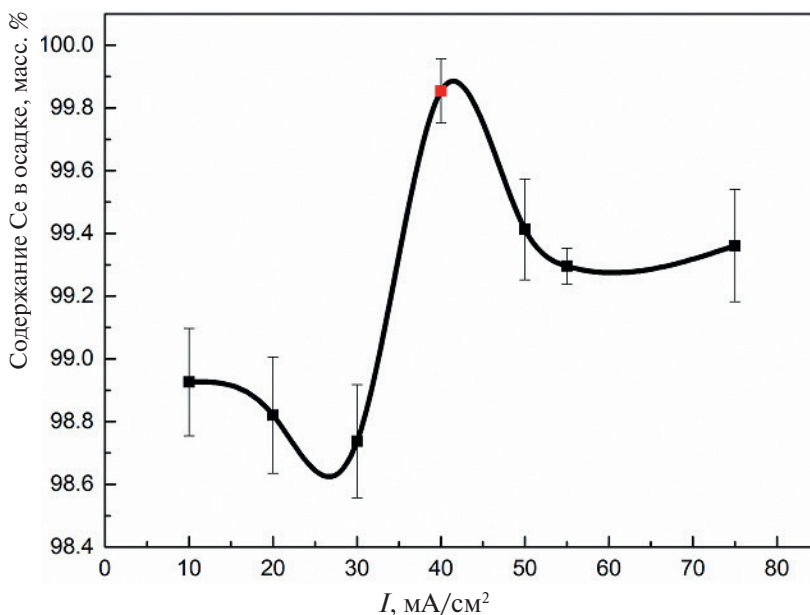


Рис. 4. Изменение состава осадка от катодной плотности тока при электрорафинировании церия в расплаве LiCl-KCl-CeCl_3 (площадь катода 12 см^2 , $T = 773\text{ К}$, концентрация церия в расплаве $3\text{--}4\text{ масс. \%}$)

Установлено, что для получения электролитического церия высокой чистоты необходимо проводить электрорафинирование в два этапа. Первый состоит из очистительного электролиза, его целью является извлечение максимального количества примесей. Второй – это основной электролиз, проводимый для получения церия высокой чистоты. Условия комбинированного электролиза: ток электролиза – 100 мА ; площадь катода – $2,5\text{ см}^2$; площадь анода – 6 см^2 ; температура – 773 К , атмосфера – очищенный аргон; продолжительность очистительного электролиза – 2000 с ; время основного электролиза – 10000 с и более. Результаты процесса представлены в таблице.

Состав осадка металлического церия после комбинированного электрорафинирования в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{CeCl}_3$ (4,3 масс. % CeCl_3) при 773 К и плотности тока 40 мА/см²

Элемент	Черновой церий, масс. %	Катодный осадок после очистительного электролиза, масс. %	Катодный осадок после основного электролиза, масс. %
Ce	97,304	98,840	99,971
Al	0,853	0,095	0,005
Fe	0,491	0,205	0,002
Si	1,362	0,860	0,003

Таким образом, в результате проведенных исследований определены условия получения церия высокой чистоты. При оптимальной плотности тока (40–50 мА/см²) количество основных примесей в конечном продукте: 0,005 масс. % Al, 0,002 масс. % Fe и 0,003 масс. % Si. Чистота металлического церия после комбинированной очистки достигала значения 99,97 масс. % при использовании тиглей из стеклоуглерода.

УДК 551.510.42

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА

*О. В. Бендеров¹, И. Ш. Газизов¹, С. Г. Зеневич¹, В. А. Казаков¹, В. В. Мещеринов¹, М. В. Спиридонов^{1,2}
(1 – Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Московская обл., Россия;
2 – Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия,
maxim.spiridonov@gmail.com)*

Лидарный мониторинг метана при помощи беспилотных летательных аппаратов. Хорошую возможность поиска и наблюдения утечек природного газа или, например, свалочного газа, более чем наполовину состоящего из метана, дает современное развитие беспилотной летательной техники. Планируется создать лидар для мониторинга утечек метана и других промышленных загрязнений, подходящий для установки на беспилотный летательный аппарат (БПЛА). Для этой цели нужно учитывать, что БПЛА должен передвигаться на высоте ~100 м со скоростью ~50 км/ч. Время обработки сигнала из-за этого должно быть не более единиц миллисекунд. В рамках этой задачи важна в первую очередь скорость обработки данных, точность же менее принципиальна.

Определение наличия метана в атмосферном воздухе в концентрациях, превышающих естественное значение, возможно по непрерывному измерению глубины линии поглощения этого газа. Для этого подходят сильные линии поглощения метана, соответствующие длине волны 1,65 мкм. Однако, учитывая скорость перемещения БПЛА и вычислительные возможности современных микропроцессоров и программируемых логических интегральных схем (ПЛИС), необходимо использовать методику, которая способствовала бы высокой скорости обработки сигнала.

Для управления лазерным излучением используют WMS-методику (Wavelength modulation spectroscopy) [1]. Ток инжекции диодного лазера модулируется синусоидальным сигналом с частотой 50 кГц. Таким образом осуществляется быстрое сканирование выбранной спектральной линии вблизи ее пика. Регистрируемое фотодиодом излучение обрабатывается по принципу синхронного детектирования. Вычисляются первая, вторая и третья гармоники сигнала, которые связаны с нелинейностью, вызванной наличием линии поглощения в анализируемом сигнале. Первая гармоника сигнала позволяет оценить интенсивность фона, а также расстояние до рас-

сеивающей излучение лазера поверхности по сдвигу фаз. Вторая – интенсивность выбранной линии. Третья гармоника дает возможность стабилизации лазерного излучения по спектральной линии поглощения.

Для отработки физических принципов работы лидарного детектора утечек метана был собран лабораторный макет прибора. Система управляется при помощи платы ввода/вывода National Instruments PCI-6110, способной обрабатывать сигналы АЦП и ЦАП с частотой до 5 МГц. Управляющее платой программное обеспечение было создано в среде LabView.

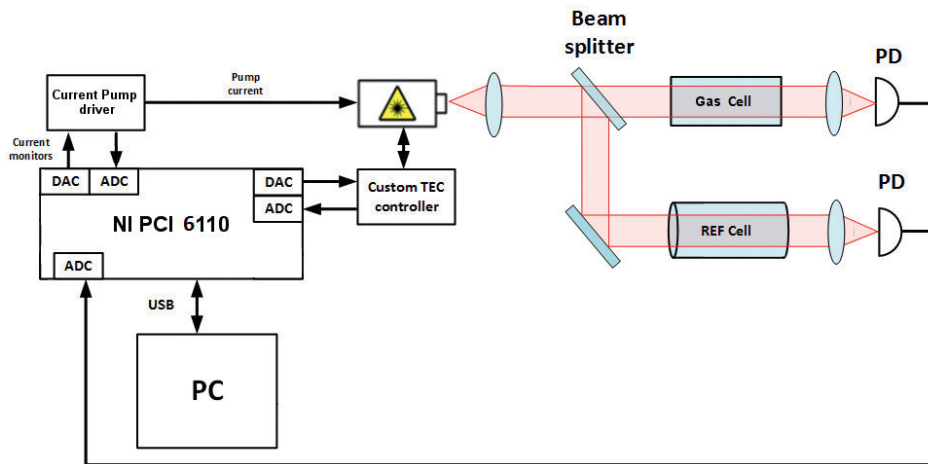


Рис. 1. Схема установки для отработки физических принципов работы прибора

Оптическая схема представляет собой два канала, в которые лазерное излучение попадает через волоконный делитель с соотношением $\sim 90/10$. В первом канале установлена оптическая кювета со смесью метана и воздуха при атмосферном давлении, имитирующая утечку из газопровода. Второй канал является реперным, он необходим для точной стабилизации частоты генерации лазера по центру линии поглощения.

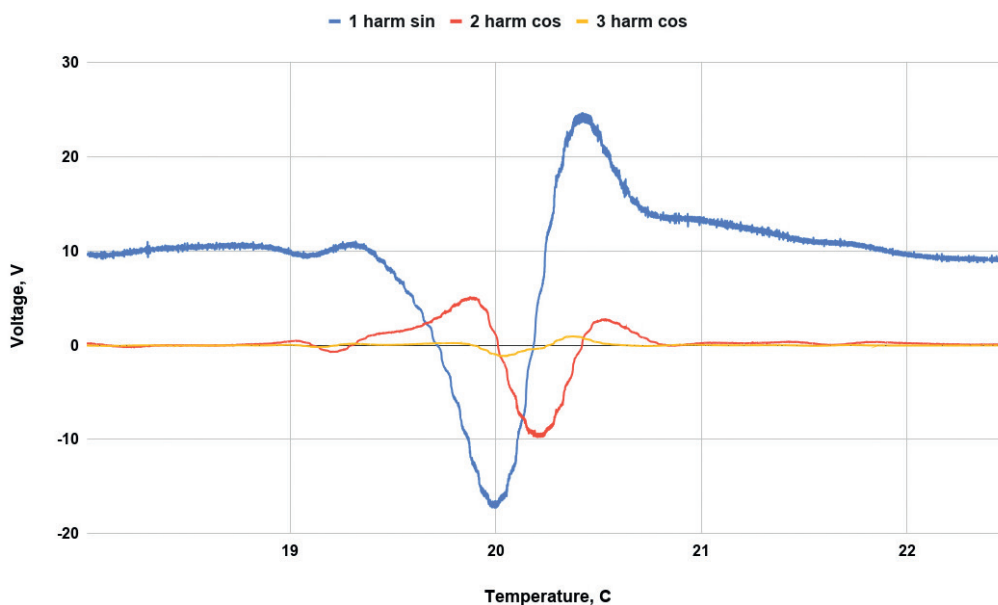


Рис. 2. Результат сканирования спектральной линии при перестройке температуры лазера (показаны величины 1, 2 и 3 гармоник принимаемого сигнала)

Пример полученных первых трех гармоник сигнала, принимаемого в основном канале при равномерном изменении температуры лазерного кристалла, представлен на рисунке 3. На настоящий момент дистанция от рассеивающей поверхности до фокусирующей излучение на фотодиод оптики составляет около 6 м, что связано с размерами лабораторного помещения. Расчеты

и оценки показывают, что при тех же параметрах используемой электроники и оптики расстояние можно увеличить в 10–15 раз.

Прецизионное измерение линий поглощения CO_2 и CH_4 в атмосфере методом лазерной гетеродинной спектроскопии в ближнем ИК-диапазоне. В абсорбционной спектроскопии чувствительность измерения концентрации примесей пропорциональна длине оптического пути. Для увеличения оптического пути применяют различные многопроходные кюветы. В последние годы, благодаря своей компактности и устойчивости к внешним воздействиям, получили распространение многопроходные системы на основе внеосевых высокодобротных резонаторов с полным резонаторным выходом (ICOS) [2]. Основу такой системы составляют два вогнутых зеркала с высоким коэффициентом отражения ($R = 0,99–0,9999$). При этом эффективную оптическую длину кюветы (L) определяют из выражения $L = l/(1-R)$, где l – расстояние между зеркалами. Оптическая длина такой кюветы может достигать нескольких километров при ее физической длине в десятки сантиметров.

Нашей задачей было разработать и изготовить кювету, надежно работающую в полевых условиях. Расчеты и моделирование проводили для кюветы с расстоянием между зеркалами 300 мм, их диаметром 25 мм и радиусом кривизны 500 мм. Было показано, что без потери качества функционирования кюветы допустимы следующие отклонения (как при изготовлении, так и в процессе эксплуатации): поперечный сдвиг центра зеркала – 0,2 мм; продольный сдвиг зеркала – 1 мм; наклон главной оси – 0,1 град. На рисунке 3 приведены паттерны излучения на одном из зеркал кюветы, при изменении допусков позиционирования.

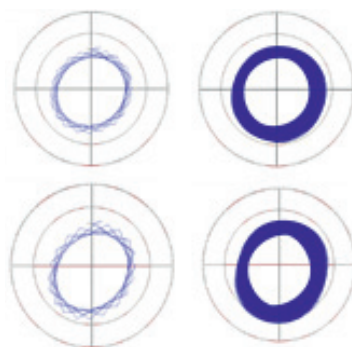


Рис. 3. Паттерны лазерного излучения, отраженного от одного из зеркал кюветы: два верхних удовлетворяют указанным допускам, два нижних показывают, что при превышении допусков позиционирования выходит за границы зеркала

В соответствии с расчетами были изготовлены несколько образцов оптических кювет, принципиальная схема которых приведена на рисунке 4. Одна кювета с зеркалами $R = 0,99$ и оптической длиной $L = 30$ м использована в качестве реперного канала в полевых измерениях атмосферных примесей с использованием гетеродинного спектрометра ближнего ИК-диапазона. Сигнал, прошедший через такую кювету на длине волны 1,605 мкм, наполненной CO_2 при давлении 15 Торр, приведен на рисунке 6. Другая кювета, с зеркалами $R = 0,999$ и оптической длиной $L = 300$ м, была испытана в лабораторных условиях. Кюветы показали хорошую устойчивость к механическим и температурным ($0...+30$ °С) воздействиям.

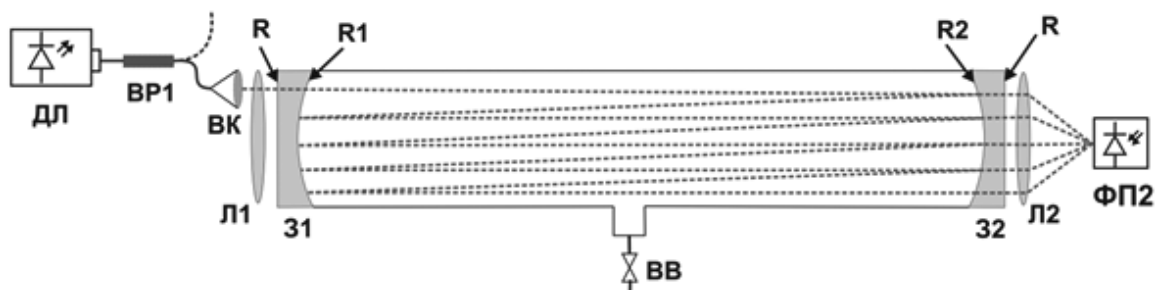


Рис. 4. Схема многопроходной кюветы: R – коэффициенты отражения поверхности оптического элемента; $З$ и $Л$ – зеркала и линзы; $ВК$ – входной коллиматор; $ВВ$ – впускной/выпускной вентиль

Полевые измерения атмосферных примесей (CH_4 , CO_2) с использованием гетеродинного спектрометра ближнего ИК-диапазона были проведены летом 2019 г. Схема спектрометра приведена на рисунке 5. Подробное описание спектрометра приведено в статье [3]. Единичные результаты полевых измерений представлены на рисунке 6.

Благодаря высокому спектральному разрешению измеряемых спектров (порядка $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) возможно восстановление вертикального распределения концентрации измеряемого газа с использованием специальных алгоритмов. Алгоритм обработки включает в себя прямое моделирование, предназначенное для воспроизведения наблюдаемого спектра, и решение обратной задачи. Решение обратной задачи позволило получить вертикальные профили атмосферных примесей, которые представлены на рисунке 7.

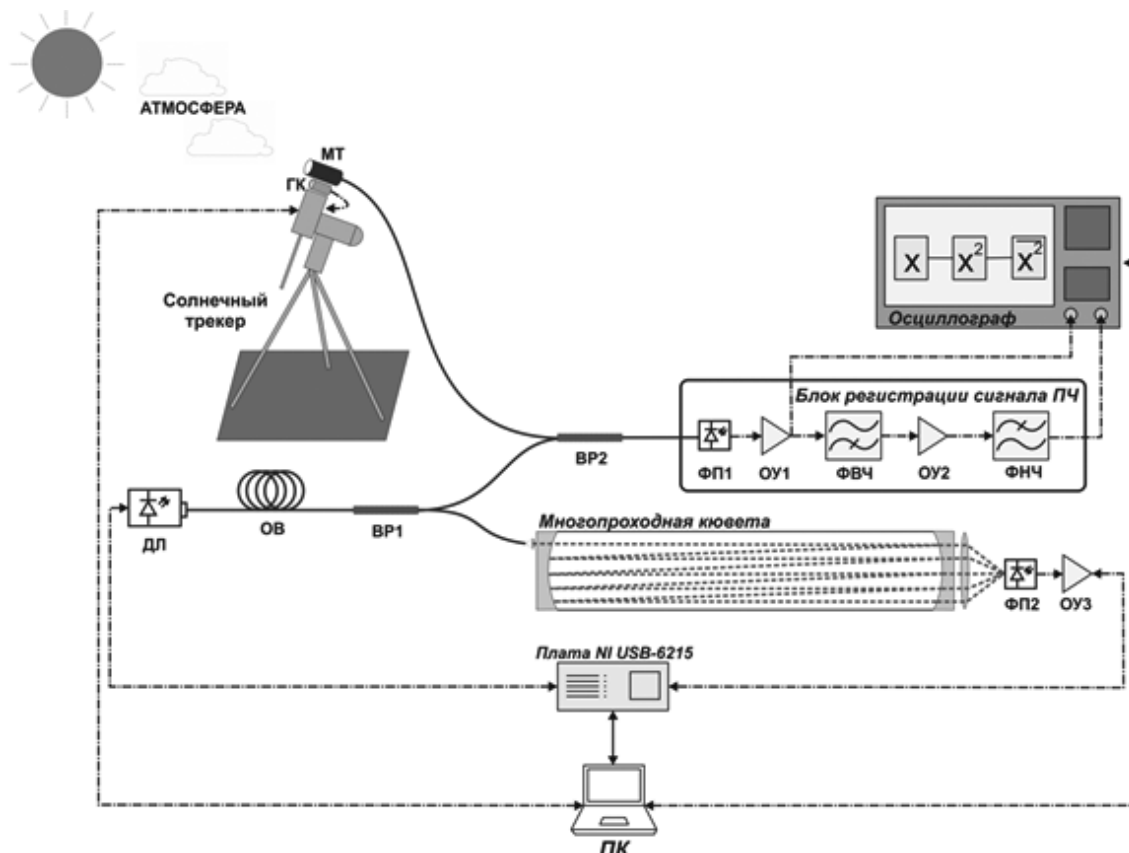


Рис. 5. Принципиальная схема экспериментальной установки: ДЛ – диодный лазер; ОВ – оптическое волокно; ВР – волоконные разветвители; ФП – фотоприемники; ОУ – операционные усилители; ФВЧ – фильтр высоких частот; ФНЧ – фильтр низких частот; МТ – микротелескоп; ГК – гид-камера; ПК – персональный компьютер

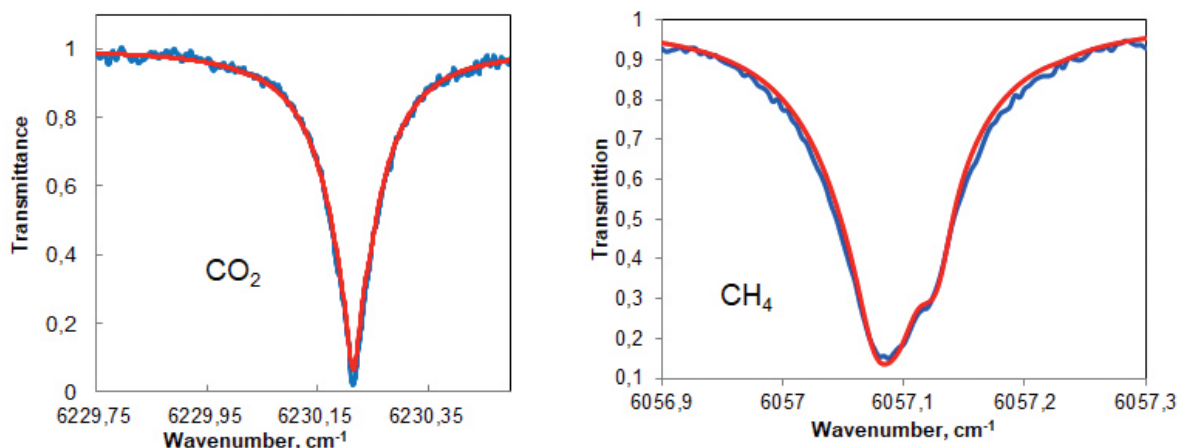


Рис. 6. Экспериментально измеренные спектры атмосферного пропускания с линиями поглощения CO_2 и CH_4 (синий цвет – измеренный контур, красный – модельный)

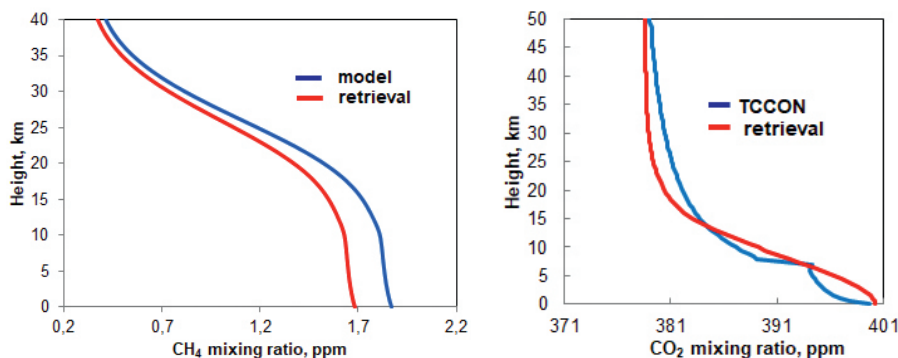


Рис. 7. Вертикальные профили распределения концентрации, полученные с помощью разработанного алгоритма на основе измеренных спектров пропускания (красный цвет – результаты моделирования, синий – данные, полученные другими методами)

Разработка и экспериментальная отработка методов решения обратных задач гетеродинной спектроскопии высокого разрешения в ближней ИК-области спектра. Развитие климатических моделей и основанные на их результатах практические методики оценки естественного и антропогенного воздействия на климатическую систему требуют применения все более точных инструментов для определения химического состава атмосферы. В частности, для оценки интенсивности эмиссии парниковых и загрязняющих газов, таких как CO_2 , CH_4 , N_2O и NO , требуется измерение их содержания в атмосфере с субпроцентной точностью. Кроме того, необходимо знать пространственное распределение этих газов в атмосфере.

Разработанный нами гетеродинный спектрометр ближнего ИК-диапазона (1,5–2 мкм) осуществляет гетеродинную регистрацию солнечного излучения, прошедшего через атмосферу. В отличие от классических дисперсионных спектрометров, измеряющих поглощение солнечного излучения в атмосфере, гетеродинный имеет высокое спектральное разрешение, что позволяет регистрировать контуры спектральных линий с минимальными искажениями. Разрешение разработанного спектрометра не хуже 10^{-3} см^{-1} при типичной ширине доплеровской линии $2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. В атмосферном столбе на разных высотах спектральные линии имеют разную ширину из-за разницы давлений. Таким образом, регистрируемые линии поглощения являются суперпозицией ширины и высот в атмосфере.

Для нахождения распределения концентрации молекул по высоте атмосферного профиля из формы линии поглощения необходимо решить обратную задачу. Был разработан алгоритм решения этой обратной задачи методом регуляризации Тихонова. В течение лета 2019 г. было проведено несколько полевых измерений атмосферных примесей (CH_4 , CO_2) с использованием гетеродинного спектрометра в г. Долгопрудном. Линии метана измеряли на длине волны 1,651 мкм, а углекислого газа – 1,605 мкм.

Высокое спектральное разрешение прибора, а также разработанный метод решения обратной задачи позволили найти атмосферный профиль метана на высотах от 0 до 40 км. Было показано, что относительная концентрация метана почти постоянна на высотах от 0 до 10 км и составляет около 1,8 ppmv. Далее концентрация падает почти линейно и на высоте 40 км составляет около 0,4 ppmv.

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-24204.

Список литературы

1. Schilt S., Thevenaz L., Robert P. Wavelength modulation spectroscopy: combined frequency and intensity laser modulation // Applied Optics. 2003. V. 42. P. 6728–6738.
2. Paul J. B., Lapson L., Anderson J. G. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment // Applied Optics. 2001. V. 40. P. 4904–4910.
3. Zenevich S. G., Klimchuk A. Yu., Semenov V. M. et. al. Measurements of a fully resolved contour of the carbon dioxide absorption line in a band at $\lambda = 1.605 \mu\text{m}$ in the atmospheric column using high-resolution heterodyne spectroradiometry // Quantum Electronics. 2019. V. 49. № 6. P. 604–611.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СТАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА

Д. А. Есенгалиев¹, А. З. Исагулов¹, С. О. Байсанов², О. В. Заякин³, А. С. Байсанов²

(1 – Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан, kargtu@kstu.kz; 2 – Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан, hmi2009@mail.ru; 3 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, zferro@mail.ru)

По промышленным данным, при выплавке рафинированных марок ферромарганца на степень извлечения марганца из шихты (y) наибольшее влияние оказывают следующие параметры: химический состав марганцевой руды (содержание Mn – x_1) и восстановителя – алюмосилико-марганца (содержание: Mn – x_2 , Si – x_3 , Al – x_4); основность шлака (x_5) [1, 2]. Исходя из практических соображений, важно знать, как будет изменяться степень извлечения марганца в зависимости от варьирования вышеуказанных параметров. Для этого методом множественных корреляций, согласно [2], была построена экспериментально-статическая модель, которая основывается на решении следующих задач: определения коэффициентов уравнения регрессии; проверки адекватности модели объекту; определения коэффициента множественной корреляции и оценки его значимости.

Определение коэффициентов уравнения регрессии. Находим общее уравнение для 5 переменных ($k = 5$) в виде:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5.$$

Результаты предварительной обработки исходных статических данных и вычисления x_{cp} и y_{cp} , S_{xcp} и $S_{y_{cp}}$ выполнены по формулам:

$$x_{cp} = \sum_{i=1}^n x_i/n, \quad y_{cp} = \sum_{i=1}^n y_i/n, \quad S_{xcp} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2}, \quad S_{y_{cp}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - y_{cp})^2}.$$

Результаты вычислений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Исходные и расчетные данные

№ опыта	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	$y, \%$	$(x_{1cp}-x_1)^2$	$(x_{2cp}-x_2)^2$	$(x_{3cp}-x_3)^2$	$(x_{4cp}-x_4)^2$	$(x_{5cp}-x_5)^2$	$(y_i-y_{cp})^2$	\dot{y}	$(y_i-\dot{y})^2$
1	30,0	50,0	25,0	15,0	1,40	76,00	6,25	136,11	156,25	32,11	0,05	22,56	75,51	0,24
2	30,0	50,0	25,0	15,0	1,43	74,00	6,25	136,11	156,25	32,11	0,04	7,56	75,28	1,64
3	30,0	43,0	30,0	12,0	1,45	70,00	6,25	21,78	56,25	7,11	0,03	1,56	70,26	0,07
4	30,0	43,0	30,0	12,0	1,50	71,00	6,25	21,78	56,25	7,11	0,02	0,06	69,88	1,25
5	30,0	40,0	35,0	10,0	1,55	70,50	6,25	2,78	6,25	0,44	0,01	0,56	71,51	1,02
6	30,0	40,0	35,0	10,0	1,60	71,50	6,25	2,78	6,25	0,44	0,001	0,06	71,13	0,13
7	35,0	35,0	40,0	8,0	1,65	72,00	6,25	11,11	6,25	1,78	0,0004	0,56	73,17	1,37
8	35,0	35,0	40,0	8,0	1,70	73,00	6,25	11,11	6,25	1,78	0,005	3,06	72,79	0,044
9	35,0	32,0	45,0	6,0	1,73	74,00	6,25	40,11	56,25	11,11	0,01	7,56	74,57	0,33
10	35,0	32,0	45,0	6,0	1,75	75,00	6,25	40,11	56,25	11,11	0,01	14,06	74,42	0,37
11	35,0	30,0	50,0	5,0	1,80	65,00	6,25	69,44	156,25	18,78	0,03	39,06	63,99	1,02
12	35,0	30,0	50,0	5,0	2,0	63,00	6,25	69,44	156,25	18,78	0,14	68,06	62,48	0,27
Σ	390,0	460,0	450,0	112,0	19,56	855,00	75,00	562,67	875,00	142,67	0,35	164,75	—	7,72
x_{cp}, y_{cp}	32,50	38,33	37,50	9,33	1,63	71,25	—	—	—	—	—	—	—	—
S_x, S_y	—	—	—	—	—	—	2,61	7,15	8,92	3,60	0,18	3,86	—	—

Затем производим нормирование переменных по формулам:

$$Y_i = \frac{(y_i - y_{\text{ср}})}{S_{y_{\text{ср}}}}, \quad X_i = \frac{(x_i - x_{\text{ср}})}{S_{x_{\text{ср}}}}.$$

Полученные результаты представлены в таблице 2. После этого определяем выборочные коэффициенты парной корреляции по формулам:

$$r_{Y_i X_i} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n Y_i X_i, \quad r_{X_1 X_m} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n X_i X_m.$$

Сводные результаты расчетов представлены в таблице 3.

Для определения коэффициентов регрессии $Y = a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_5 X_5$ решим систему линейных уравнений для $k = 5$, составленную с учетом таблицы 3 и имеющую вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 - 0,876a_2 + 0,878a_3 + 0,870a_4 + 0,836a_5 = -0,247, \\ -0,876a_1 + a_2 - 0,983a_3 - 0,998a_4 - 0,922a_5 = 0,496, \\ 0,878a_1 - 0,983a_2 + a_3 + 0,991a_4 + 0,955a_5 = -0,547, \\ 0,870a_1 - 0,998a_2 + 0,991a_3 + a_4 + 0,931a_5 = 0,496, \\ 0,836a_1 - 0,922a_2 + 0,955a_3 + 0,931a_4 + a_5 = -0,608. \end{array} \right.$$

Методом Крамера, рассчитаны следующие значения коэффициентов уравнения a_j : $a_1 = 1,590$; $a_2 = 10,548$; $a_3 = -6,585$; $a_4 = -15,459$; $a_5 = -0,313$.

Таким образом, уравнение регрессии в безразмерном виде выглядит следующим образом:

$$Y = 1,590 \cdot X_1 + 10,548 \cdot X_2 - 6,585 \cdot X_3 - 15,459 \cdot X_4 - 0,313 \cdot X_5.$$

Для перехода к уравнению регрессии в натуральном выражении необходимо найти коэффициенты b_i :

$$\begin{aligned} b_1 &= a_1 \cdot S_y / S_{x_1} = 1,590 \cdot 3,86 / 2,61 = 2,606, \\ b_2 &= a_2 \cdot S_y / S_{x_2} = 10,548 \cdot 3,86 / 7,15 = 6,310, \\ b_3 &= a_3 \cdot S_y / S_{x_3} = -6,585 \cdot 3,86 / 8,92 = -3,159, \\ b_4 &= a_4 \cdot S_y / S_{x_4} = -15,459 \cdot 3,86 / 3,40 = -18,365, \\ b_5 &= a_5 \cdot S_y / S_{x_5} = -0,313 \cdot 3,86 / 0,18 = -7,569, \end{aligned}$$

$$b_0 = y_{\text{ср}} - \sum_{i=1}^n b_i x_{i\text{ср}},$$

$$b_0 = 71,250 - 2,606 \cdot 32,5 - 6,310 \cdot 38,333 + 3,159 \cdot 37,500 + 18,365 \cdot 9,330 + 7,569 \cdot 1,630 = 46,868.$$

В натуральном масштабе уравнение регрессии имеет вид:

$$\hat{y} = 46,868 + 2,606x_1 + 6,310x_2 - 3,159x_3 - 18,365x_4 - 7,569x_5.$$

Таблица 2

Значения нормированных факторов

№ опыта	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Y
1	-0,957	1,631	-1,401	1,573	-1,298	1,110
2	-0,957	1,631	-1,401	1,573	-1,129	0,642
3	-0,957	0,652	-0,840	0,740	-1,016	-0,292
4	-0,957	0,652	-0,840	0,740	-0,734	-0,058
5	-0,957	0,233	-0,280	0,185	-0,451	-0,175
6	-0,957	0,233	-0,280	0,185	-0,169	0,0584
7	0,957	-0,466	0,280	-0,370	0,112	0,175
8	0,957	-0,466	0,280	-0,370	0,395	0,409
9	0,957	-0,885	0,841	-0,925	0,564	0,642
10	0,957	-0,885	0,841	-0,925	0,677	0,876
11	0,957	-1,165	1,401	-1,203	0,959	-1,460
12	0,957	-1,165	1,401	-1,203	2,089	-1,928

Выборочные коэффициенты парной корреляции

	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Y
X_1	1,000	-0,876	0,878	-0,870	0,836	-0,247
X_2	-0,876	1,000	-0,983	0,998	-0,922	0,496
X_3	0,878	-0,983	1,000	-0,991	0,955	-0,547
X_4	-0,870	0,998	-0,991	1,000	-0,931	0,496
X_5	0,836	-0,922	0,955	-0,931	1,000	-0,608

Проверка адекватности модели. Проверим адекватность полученного уравнения по критерию Фишера:

$$F = S_y^2 / (f_1) / S_{\text{ост}}^2 (f_2) > F(\alpha, f_1, f_2).$$

Из таблицы 1 находим $S_y = 18,306$ с числом степеней свободы $f_1 = n - 1 = 12 - 1 = 11$. Для определения $S_{\text{ост}}^2$ с числом степеней свободы $f_2 = n - 1 = 12 - 5 - 1 = 6$ вычислим значение \hat{y}_i по уравнению регрессии в натуральном масштабе и найдем квадраты разностей $(y_i - \hat{y})^2$. Используя сумму квадратов этих разностей, найдем:

$$S_{\text{ост}}^2 = (\sum (y_i - \hat{y})^2) / (n - 1) = 0,702.$$

$$\text{Имеем: } F = S_y^2 / S_{\text{ост}}^2 = 18,306 / 0,702 = 26,078.$$

Теоретическое значение критерия Фишера определяем согласно данным [2], в зависимости от $\alpha = 0,01; f_1 = 11; f_2 = 6$:

$$F_T(0,01; 11; 6) = 7,79.$$

Так как $F > F_{1-0,01}$, то модель обеспечивает необходимое качество аппроксимации при уровне значимости α , равном 0,01.

Определение коэффициента множественной корреляции и оценка его значимости. Найдем коэффициент корреляции:

$$R = \sqrt{a_1 r_{YX_1} + a_k r_{YX_k}} = \sqrt{1,590 \cdot (-0,247) + 10,548 \cdot 0,496 + 6,585 \cdot 0,547 - 15,459 \cdot 0,496 + 0,313 \cdot 0,608} = 0,982.$$

Проверку значимости коэффициента множественной корреляции на основе нуль-гипотезы $H_0: R = 0$ выполняем по соотношению:

$$F_R = [R^2 \cdot (n - 1)] / [(1 - R^2) \cdot (l - 1)] < F(\alpha, f_1, f_2),$$

где l – число признаков, учитываемых в анализе ($l = k + 1$); $f_1 = l - 1$; $f_2 = n - 1$.

Подставляя значения, получим:

$$F_R = 0,982^2 \cdot 6 / [(1 - 0,982^2) \cdot 5] = 32,013.$$

Теоретическое значение критерия Фишера определим, согласно данным [2], в зависимости от $\alpha = 0,01, f_1 = 5, f_2 = 6$.

$$F_T(0,01; 5; 6) = 8,750.$$

Так как $F_R > F_T$, то коэффициент множественной корреляции значим.

Выводы. Построена экспериментально-статическая модель:

$$\hat{y} = 46,868 + 2,606x_1 + 6,310x_2 - 3,159x_3 - 18,365x_4 - 7,569x_5,$$

где \hat{y} – степень извлечения марганца из шихты, %; x_1 – содержание марганца в руде, %; x_2 – содержание марганца в восстановителе, %; x_3 – содержание кремния в восстановителе, %; x_4 – содержание алюминия в восстановителе, %; x_5 – показатель основности шлака, %.

Модель адекватна объекту с уровнем значимости 0,01.

Коэффициент множественной корреляции R равен 0,982. Линейность связи значима. Достаточно высокое значение коэффициента корреляции и адекватность модели объекту позволяют использовать представленную модель для прогнозирования значения степени извлечения марганца в зависимости от химического состава шихтовых материалов и основности шлака.

Список литературы

1. Есенгалиев Д. А., Исагулов А. З., Байсанов С. О., Заякин О. В. Совершенствование технологии выплавки рафинированного ферромарганца с применением высокоосновных марганцевых руд // Тр. конф. «Интеграция науки, образования и производства-основа реализации Плана нации». Сагиновские чтения. № 11. Ч. 5. С. 213–214.
2. Yessengaliyev D., Baisanov S., Issagulov A. etc. Thermodynamic diagram analysis (TDA) of MnO – CaO-Al₂O₃-SiO₂ and phase composition of slag in refined ferromanganese production // Metalurgija. 2019. № 3–4 (58). P. 291–294.
3. Кабаков З. К., Чиряхин В. Ф., Габалея Д. И. Моделирование процессов и объектов в металлургии: Практические работы: учебное пособие. Череповец: ЧГУ, 2003. 109 с.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СУШКЕ ПОРИСТОГО ОБРАЗЦА В МОДУЛИРОВАННОМ ПОТОКЕ ГАЗОВ

В. А. Дудко, В. И. Матюхин, А. В. Матюхина

*(Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия, v.a.dudko@urfu.ru)*

Процесс удаления избыточной влаги из обрабатываемых материалов является одним из самых энергоемким и продолжительных этапов большинства технологических операций в металлургии, энергетике, при производстве строительных материалов [1]. Этот термический процесс, как правило, протекает с невысокой скоростью, имеет низкий коэффициент полезного действия и характеризуется повышенным расходом тепла.

Сушка может быть естественной и искусственной. Первая более продолжительна, зависит от времени года и влажности атмосферного воздуха. Поэтому в промышленности используют главным образом искусственную сушку с принудительным движением газов. Массообмен при сушке является результатом внутренней и внешней диффузии и состоит из двух процессов массоотдачи [2]: внутреннего и внешнего. Первый определяет перемещение влаги в порах к поверхности тела, а второй – с поверхности в газообразную фазу. Определяющим процессом является внутренняя диффузия влаги, так как в порах тела она может находиться в разных агрегатных состояниях (твердом, жидком и парообразном).

Для интенсификации тепломассообменных процессов влагоудаления предложено использование энергии периодических колебаний газового потока, эффективность которого ограничена конструктивными особенностями источника импульсно-энергетического воздействия. При этом сам процесс формирования пульсирующего потока характеризуется относительно низким КПД. Для расширения областей применения периодических колебаний предложено использовать модулированный газовый поток. Он формируется суммарным действием двух газовых струй: основной, имеющей низкую частоту пульсаций и обеспечивающей распространение условий нагрева на значительные расстояния при повышенном сопротивлении массообмену, и вспомогательной (дополнительной) с изменяющимися параметрами (значения температуры и расхода носителя, а также частоты его пульсаций), позволяющих увеличить скорость протекания процесса сушки. Основной поток должен выполнять несущую функцию, частота колебаний его пульсаций должна быть низкой, а массовый расход определяют технологические принципы реализации процесса влагоудаления. Вспомогательный поток имеет меньшую массу, характеризуется повышенной частотой колебаний и уровнем температуры, с целью обеспечения повышенной скорости массообмена на границе раздела фаз.

Для изучения особенностей изменения массообменных процессов удаления влаги из пористых материалов были выполнены лабораторные исследования изменения кинетики их сушки в изотермическом режиме в суммарном потоке газов, образованном смешением спутных потоков – основного и вспомогательного. В процессе испытаний контролировали расходы основного и вспомогательного газовых потоков и их температуру. Расход основного и вспомогательного газовых потоков выбирали из условий поддержания постоянства их общей скорости фильтрации при обтекании нагреваемых материалов около 0,91 м/с. Уровень подогрева основного газового потока поддерживали равным 300 °С, а вспомогательного потока варьировали в пределах 25–50 °С. Оба газовых потока предварительно смешивали. При проведении исследований изменяли частоту пульсаций вспомогательного потока в пределах от 0 до 16 Гц.

Для исследования кинетики удаления влаги из шаровидного образца диаметром 40 мм, изготовленного из шамота легковеса, его предварительно помещали в воду до полного заполнения пор жидкостью. После взвешивания влажный образец размещали в реакционной зоне установки с заданными расходами газовых потоков, их температурами, при постоянной частоте прерывания вспомогательного потока. При этом контролировали изменение массы влажного образца до полного удаления из него влаги.

Согласно теоретическим положениям, процесс влагоудаления определяется общим количеством теплоты, подводимым к объекту воздействия, и условиями омывания его поверхности газами. В проведенных исследованиях эти факторы изменяли введением в горячий основной поток воздуха дополнительного подогретого воздушного дутья в небольшом количестве и использовании его пульсационной подачи с различной частотой. По полученным данным строились кинетические зависимости изменения абсолютной влажности образца во времени, анализ которых позволил установить в каждом опыте характеристики влагоудаления по периодам сушки, полное время завершения процесса влагоудаления (τ) и среднюю скорость удаления влаги за весь период сушки.

На рисунке 1 представлены экспериментальные зависимости изменения влажности экспериментального образца во время его обработки модулированным газовым потоком при скорости фильтрации основного потока 0,91 м/с, его температуре 300 °С, скорости фильтрации вспомогательного потока через реакционную камеру 0,33 м/с, его средней температуре 40 °С и различной частоте пульсаций.

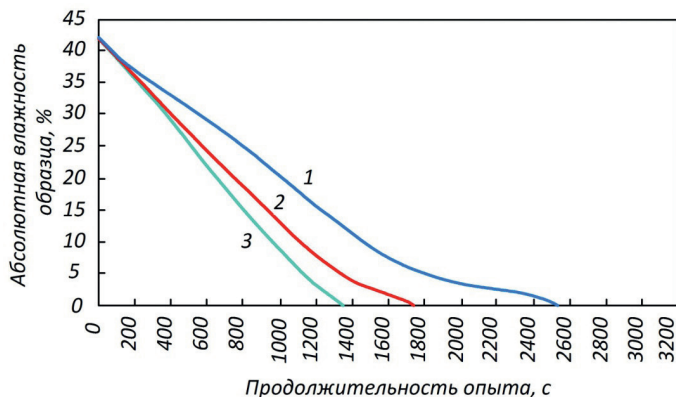


Рис. 1. Изменение абсолютной влажности образца во время опытов при частоте пульсаций вспомогательного потока: 0 (1), 4 (2) и 8 Гц (3)

Анализ полученных данных показал, что с увеличением скорости фильтрации, температуры и частоты пульсаций вспомогательного газового потока абсолютная влажность экспериментального образца непрерывно снижается. Исходные данные опытов и их результаты представлены в таблице.

Таблица

Исходные данные и основные результаты исследования сушки экспериментального образца

№ опыта	Температура основного потока, °С	Скорость фильтрации основного потока, м/с	Температура вспомогательного потока, °С	Скорость фильтрации вспомогательного потока, м/с	Доля теплоты вспомогательного потока, %	Частота пульсаций, Гц	Полное время влагоудаления, с	Скорость изменения влажности, %/ч
1	300	0,91	50	0,59	9,63	0	2530	56,91
2	300	0,91	50	0,59	9,63	4	1840	65,87
3	300	0,91	50	0,59	9,63	8	2360	86,48
4	300	0,91	50	0,59	9,63	16	1560	98,60
5	300	0,91	40	0,33	4,55	0	2540	60,0
6	300	0,91	40	0,33	4,55	4	1730	100,1
7	300	0,91	40	0,33	4,55	8	1350	114,5
8	300	0,91	25	0,59	5,06	0	2690	62,77
9	300	0,91	25	0,59	5,06	4	1720	76,22
10	300	0,91	25	0,59	5,06	8	1690	81,64
11	300	0,91	25	0,59	5,06	16	1960	113,18
12	300	0,91	25	0,33	2,9	0	2380	56,4
13	300	0,91	25	0,33	2,9	4	1960	77,69
14	300	0,91	25	0,33	2,9	8	1850	89,58
15	300	0,91	25	0,33	2,9	16	1350	51,51
16	300	0,82	45	0,46	7,66	0	2890	82,09
17	300	0,82	45	0,46	7,66	4	1840	87,88

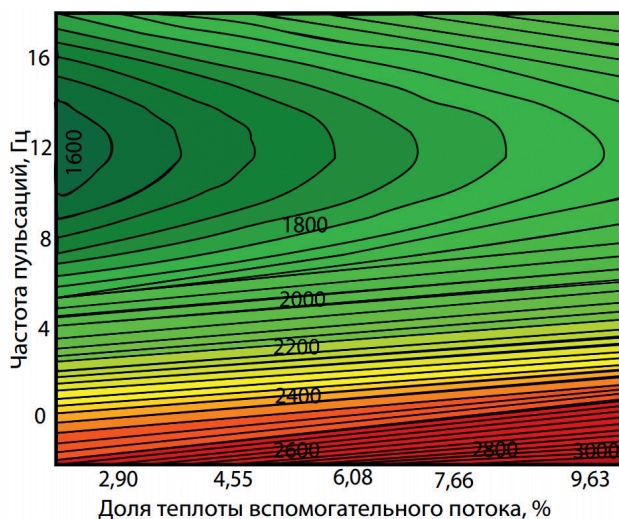


Рис. 2. Изменение общего времени влагоудаления (цифры у кривых, с) от доли тепла вспомогательного потока и частоты его колебаний

Отмечено, что при увеличении доли теплоты вспомогательного потока общая продолжительность влагоудаления увеличивается за счет уменьшения общего количества теплоты на процесс и повышения доли холодного вспомогательного потока.

В то же время увеличение частоты пульсаций вспомогательного потока примерно до 12 Гц способствует развитию процессов влагоудаления из экспериментального образца за счет интенсификации массообменных явлений [3]. Дальнейшее увеличение частоты пульсаций будет сопровождаться замедлением процесса при ограничении внешней диффузии испаренной влаги, вероятно, за счет возникновения поршневого эффекта поверхности обрабатываемых материалов при пульсационном воздействии на них газового потока [4].

На рисунке 3 представлена статистическая зависимость изменения средней скорости влагоудаления из экспериментального образца от доли теплоты вспомогательного потока и частоты его пульсаций. Анализ данных показал, что при доле теплоты вспомогательного потока около 7% и частоте пульсаций его около 12 Гц наблюдается максимальная скорость влагоудаления из экспериментального образца, что обусловлено возникновением поршневого эффекта колебательно-го воздействия газового потока [5] и ускорения процессов массообмена [1].

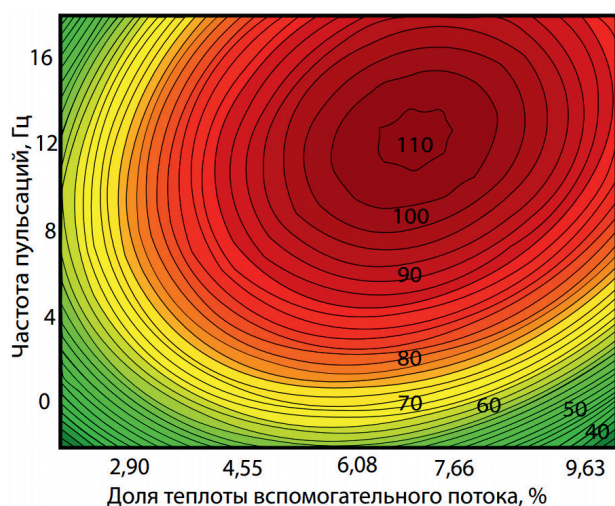


Рис. 3. Изменение средней скорости влагоудаления из экспериментального образца (цифры у кривых, %/ч) от доли тепла вспомогательного потока и частоты его колебаний

Таким образом, использование в промышленности пульсирующего газового потока, как всей массы, так и малой части, позволяет существенно (в 1,5–2,0 раза) ускорять развитие массообменных процессов на границе раздела фаз между объектом воздействия и газовым потоком.

Относительная простота технической реализации этого технического мероприятия и низкие капитальные затраты на его осуществление открывают широкие возможности для модернизации существующих технологических процессов с ограниченной интенсивностью развития массообменных явлений и возможностью увеличения их производительности в 1,5–2,0 раза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90192\19.

Список литературы

1. Телегин А. С., Швыдкий В. С., Ярошенко Ю. Г. Теплообмен: учебник для вузов. М.: Академкнига, 2002. 455 с.
2. Лыков А. В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 432 с.
3. Долинский А. А., Басок Б. И., Гулый С. И. и др. Дискретно-импульсный ввод энергии в теплотехнологиях. Киев: ИТТФ НАНУ, 1996. 206 с.
4. Новиков В. С. Импульсные процессы переноса в гетерогенных системах: Обзор // Промышленная теплотехника. 1990. Т. 12. № 2. С. 23–39.
5. Членов В. А., Михайлов Н. В. Виброкипящий слой. М.: Наука, 1972. 344 с.

УДК 669.782; 669.168.3

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ КАРБИДНОЙ ЗОНЫ ВАННЫ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ КРЕМНИЯ И ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

А. В. Сивцов¹, К. С. Ёлкин², А. И. Карлина³

(1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru;

2 – Восточно-Сибирский научный центр МАНЭБ, г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru;

3 – ФГБОУ ВО ИРНИТУ, г. Иркутск, Россия, karlinat@mail.ru)

При производстве металлов и сплавов электротермическим способом процессы карботермического восстановления кремния являются самыми энергоемкими. Удельный расход электроэнергии (УРЭ) при выплавке высококремнистых ферросплавов иногда превышает 10 МВт·ч/т, а при выплавке технического кремния может достигать 18–20 МВт·ч/т. Следует заметить, что данные показатели в 2–2,5 раза превышают их теоретически рассчитанные значения.

Согласно термодинамическим представлениям [1, 2], расход электроэнергии на реализацию суммарной реакции восстановления кремния



составляет 7,34 МВт·ч на 1 т кремния. Эта реакция многостадийна и реализуется в следующей последовательности:



На первой стадии в присутствии углерода происходит газификация кварцита с образованием монооксида кремния, а на второй – образование его карбида. Расход электроэнергии на обе стадии с учетом предварительного нагрева шихты приблизительно равен 2/3 общего расхода. На заключительной стадии процесса в реакцию вступают оба промежуточных продукта (твердый карбид и газообразный монооксид), образуя в результате кремний:



С учетом того, что последняя стадия процесса требует температуры выше 1800 °С, она реализуется в относительно узкой зоне шихты, прилегающей к стенкам подэлектродных газовых поло-

стей, образованных электрическими дугами. Поэтому для эффективного и интенсивного образования кремния необходимо иметь стабильный и достаточно мощный дуговой разряд.

Таким образом, преобразование шихтовых материалов главным образом происходит по мере схода твердых материалов (SiO_2 и SiC) навстречу восходящему газовому потоку монооксида кремния. В шихтовой зоне, заполняющей большую часть рабочего пространства печи, имеется зона активного схода шихты, располагающаяся вблизи реакционных тиглей. По мере продвижения шихтовых материалов и продуктов реакций вглубь ванны химический состав шихтовой зоны изменяется.

На рисунке 1 представлены результаты опыта по отбору проб из реакционной зоны печи, выплавляющей технический кремний. Печь перед ее остановом на ремонт была проплавлена. Высота колошника составляла 2700 мм от подины, а диаметр электродов – 1200 мм. Пробы отбирали из 13 точек, отстоящих друг от друга по высоте на 200 мм. Для большей наглядности по вертикальной оси отложены расстояния точек отбора от подины печи. Можно видеть, что свободный углерод на горизонте 2000 мм (700 мм от поверхности колошника) уже практически отсутствует. Вполне понятно и отсутствие кремния вплоть до расстояния 900 мм от подины. Закономерны и повышение содержания карбида по мере заглубления, и снижение содержания кварцита. Содержание карбида кремния достигает максимума на уровне 1200 мм от подины, что примерно соответствует положению свода газовой полости.

К несколько неожиданным результатам можно отнести присутствие диоксида кремния (10–15%) на уровне дуговой полости (500–1000 мм) и чрезвычайно большое его количество (50–60%) в подовой зоне (0–500 мм). Действительно, управление режимом дозирования шихты предполагает, что подаваемого в печь твердого углерода, содержащегося в восстановителях, должно быть достаточно для преобразования всего вводимого в печь кварцита в монооксид и карбид кремния. Безусловно, что процессы расслоения и взаимного проникновения шихтовых материалов и реакционных продуктов (оксидной и карбидной фаз) после проплавления и отключения печи не могут служить объяснением такого большого содержания SiO_2 в нижних горизонтах ванны. Основной причиной являются процессы накопления избыточного кварцита в результате дисбаланса рудной и восстановительной частей шихты.

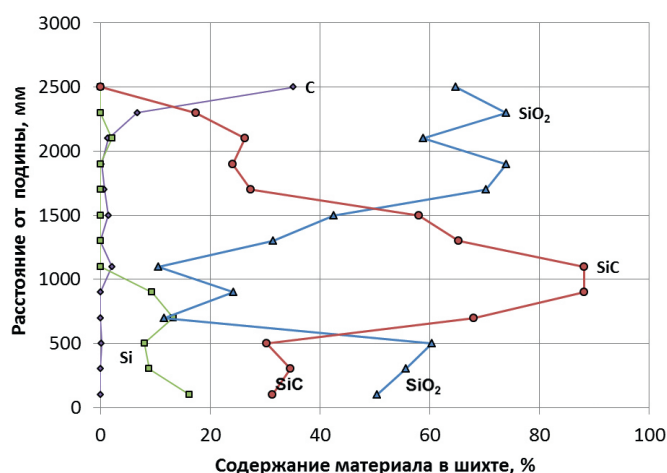


Рис. 1. Изменение содержания исходных материалов и продуктов химических реакций по высоте активной зоны печи, выплавляющей технический кремний

Даже без учета значительно более строгих требований к чистоте сырья и материала электродов процесс производства кремния имеет существенные отличия от технологического процесса выплавки ферросплавов. Следует отметить ряд этих особенностей. Прежде всего, процесс ведут при постоянно открытой летке в целях исключения попадания кварцита в расплав кремния и развития реакции



Второе отличие состоит в подходе к регулированию режима дозирования шихты. Образование избытка кварцита в зоне активного ее схода связано с недостатком восстановителя в шихте. Для рационального управления процессом необходим постоянный контроль коэффициента избытка

углерода в шихте. На практике этот контроль реализуется с большими затруднениями. И если при производстве ферросплавов оператор по вторичным признакам работы печи пытается определить отклонение и применить требуемое управляющее воздействие, то при выплавке кремния используют совершенно иной подход, который заключается в чередовании загрузок шихты с избытком и недостатком восстановителя.

Такой прием оказывает отрицательное влияние на ход технологического процесса и его технико-экономические показатели (ТЭП), в частности, резко снижается производительность и повышается УРЭ. В результате его применения в нижних горизонтах ванны образуется так называемая «ложная» подина, образованная из кварцита, карбида кремния и частично содержащая расплавленный кремний. Что же касается данных о распределении материалов в шихтовой зоне ванны перед останом печи (в частности, повышенное содержание SiO_2 в области, прилегающей к газовой полости), то они соответствуют режиму с существенным недостатком углерода.

Таким образом, при выплавке высококремнистых ферросплавов и кремния решающее значение для эффективного и интенсивного хода восстановительного процесса имеет состояние карбидной зоны. Идеальному течению процесса сопутствуют оптимальный шихтовый режим, при котором количество твердого углерода в ванне печи соответствует суммарной реакции (1), электрический режим с равномерной по фазам дуговой мощностью и глубокая посадка электродов. В этом случае в зонах шихты, непосредственно прилегающих к плавильным тиглям (газовым полостям), содержание диоксида кремния должно быть минимальным, достаточным лишь для поддержания потока SiO , необходимого для реализации основной реакции восстановления кремния (4).

Наряду с производительностью печи одним из основных технико-экономических показателей является удельный расход электроэнергии. Его зависимость от полезной мощности печи используется в качестве критерия эффективности процесса. Однако при выплавке высококремнистых сплавов более значимую роль играет не активная мощность, а ее дуговая составляющая. Для определения и контроля мощностей, выделяющихся в дуге, зонах шихты и расплава, а также сопротивлений этих зон применен разработанный нами метод динамических вольт-амперных характеристик (ВАХ) [3].

На рисунке 2 представлены результаты проведенных в течение месяца наблюдений за ходом процесса выплавки ферросиликохрома марки ФСХ-48 в печи мощностью 24 МВА. Проанализированы и обобщены данные за 93 смены (31 сутки) работы печи. Мелкими точками представлены значения УРЭ, соответствующие усредненным за 1 смену значениям суммарной по фазам мощности дуг. Вся область изменения этой мощности P_ϕ разбита на отдельные интервалы ΔP_ϕ по 0,2 МВт. Крупными точками и символами отображены средние значения УРЭ и сопротивлений шихты $R_{ш}$ и расплава R_p на этих интервалах. Соответствующими линиями представлены их аппроксимации степенными многочленами.

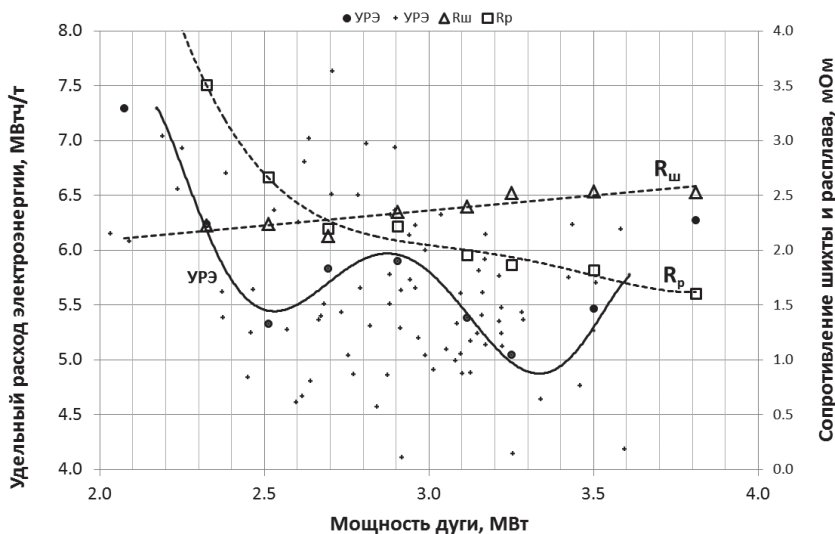
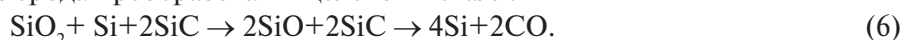


Рис. 2. Зависимость удельного расхода электроэнергии и сопротивлений зон рабочего пространства от мощности дугового разряда

Ход кривых сопротивлений расплава и шихты вполне понятен и объясним. Высокое сопротивление расплава ограничивает напряжение на дуге и соответствует меньшим значениям ее мощности. Низкие значения сопротивления шихты вызывают увеличение тока шихтовой проводимости и снижение тока дуги и соответствуют пониженным значениям мощности дуги. Сопротивления зон, в свою очередь, зависят от содержания в них исходных шихтовых материалов и продуктов восстановительных реакций, т.е. от режима дозирования шихты и, в частности, от содержания карбида кремния и состояния карбидных зон.

Зависимость УРЭ от мощности дуг, напротив, имеет важную особенность – кроме основного минимума, соответствующего оптимуму мощности дуг, в области относительно низких значений мощности наблюдается локальный минимум. Главный минимум УРЭ обусловлен влиянием дисбаланса углерода на сопротивления расплава и шихты. Недостаток углерода способствует как росту дуговой составляющей мощности из-за возрастания $R_{ш}$, так и увеличению потерь SiO вследствие преимущественного развития газификации кварцита по реакции (2). При избытке углерода образуется избыточное для существующей интенсивности потока SiO количество карбида кремния. Обладая высоким удельным электрическим сопротивлением и оседая на подине, он значительно увеличивает общее сопротивление зоны расплава, которое, в свою очередь, ограничивает падение напряжения на дуге и понижает ее мощность.

Таким образом, как избыток, так и недостаток углерода в печи оказывают на показатели технологического процесса отрицательное влияние. Оба режима сопряжены с излишними для данного цикла плавки энергетическими затратами. Однако если с недостатком углерода связаны безвозвратные потери монооксида в окружающую среду, то карбид кремния еще будет преобразован в целевой продукт в последующих циклах, т.е. накопленный в режиме избытка углерода карбид будет в режиме недостатка углерода преобразован в целевой металл:



Эти переходы из режима избытка в режим недостатка углерода и служат причиной существования локального минимума на характеристике УРЭ. На представленном графике он равен 5,4 МВт·ч/т и расположен в интервале $P_{\theta} = 2,5 \pm 0,1$ МВт. В данном интервале находятся 6 точек (рабочих смен). На рисунке 3 приведена зависимость УРЭ от коэффициента избытка углерода из этого интервала. Коэффициент рассчитан как среднее значение для всех колош шихты, поданных в печь в текущую смену, с учетом изменения их состава и количества.

Явно выделяются две группы точек. Высоким значениям УРЭ соответствуют смены, в которые происходил переход из режима недостатка в режим избытка углерода. Соответственно, низкие значения УРЭ характерны для обратного перехода. В первом случае скорость образования кремния, высокая поначалу, постепенно снижается за счет роста скорости образования избыточного карбида. При этом уменьшаются мощность дуговых разрядов и интенсивность образования SiO, количество избытка SiC растет. В результате при тех же энергетических затратах количество выплавленного сплава снижается. При переходе к режиму недостатка наблюдается обратное явление: мощность дуг и интенсивность процесса восстановления кремния возрастают, а накопленный ранее карбид по реакциям (6) преобразуется в кремний.

Увеличение УРЭ с ростом избытка углерода – очевидный факт: чем больше дисбаланс, тем более длительны потери дуговой мощности и увеличивается количество образующегося карбида. Очевидно и то, что скорость роста УРЭ при переходе от недостатка к избытку выше, чем при переходе в обратном направлении. Об этом явно свидетельствует различие в крутизне наклонов аппроксимирующих линий.

Проведем анализ данных о ходе процесса в течение двух суток, в которые были зарегистрированы смены с минимальными значениями УРЭ. На рисунках 4 и 5 приведены временные ряды, описывающие изменения основных электрических параметров зон рабочего пространства печи за эти сутки. Данные были получены в результате наблюдений за ходом процесса с помощью автоматизированной системы контроля электрических параметров. Расчет параметров зон проводился с помощью метода ВАХ, результаты с частотой 1 раз в минуту записывали в файл данных.

Для каждого из параметров $R_{ш}$, R_p , $q_{ш}$ – сопротивлений зон шихты и расплава и шихтовой доли мощности – приведены по две кривых, отражающих их сглаженные на интервалах 20 и 100 минут значения. Интервалы сглаживания выбраны из тех соображений, что 20 минут – это время, достаточное для стабилизации теплового состояния, а 100 минут – время цикла плавки от выпуска до выпуска сплава. Из последнего тренда, таким образом, исключена сезонная составляющая,

которая обусловлена накоплением расплава и вызванным им изменением электрических параметров.

В течение 1-й смены (с 23:00 до 7:00) отмечен переход из режима избытка в режим недостатка углерода, вызванный изменением доли восстановителя (коксыка) в шихте. При этом наблюдается постоянное снижение сопротивления расплава и увеличение сопротивления шихты. Доля шихтовой мощности снижается, т.е. увеличивается дуговая составляющая, способствующая интенсификации восстановительного процесса. В следующие смены доля кокса в шихте была увеличена, что привело к росту R_p и $q_{ш}$ и снижению $R_{ш}$. Соответственно, УРЭ в 1-ю смену достигает минимального за текущие сутки значения 4,8 МВт·ч/т, а в последующие увеличивается до 5,2 и 5,6 МВт·ч/т.

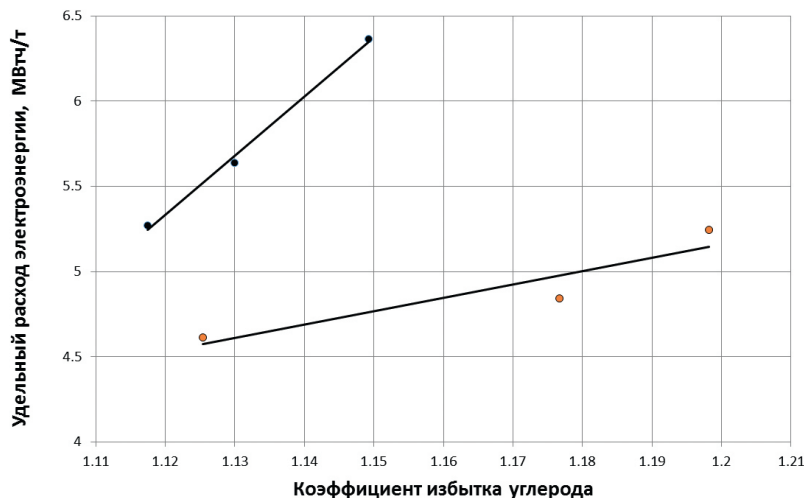


Рис. 3. Зависимость удельного расхода электроэнергии от коэффициента избытка углерода в шихте в области локального минимума

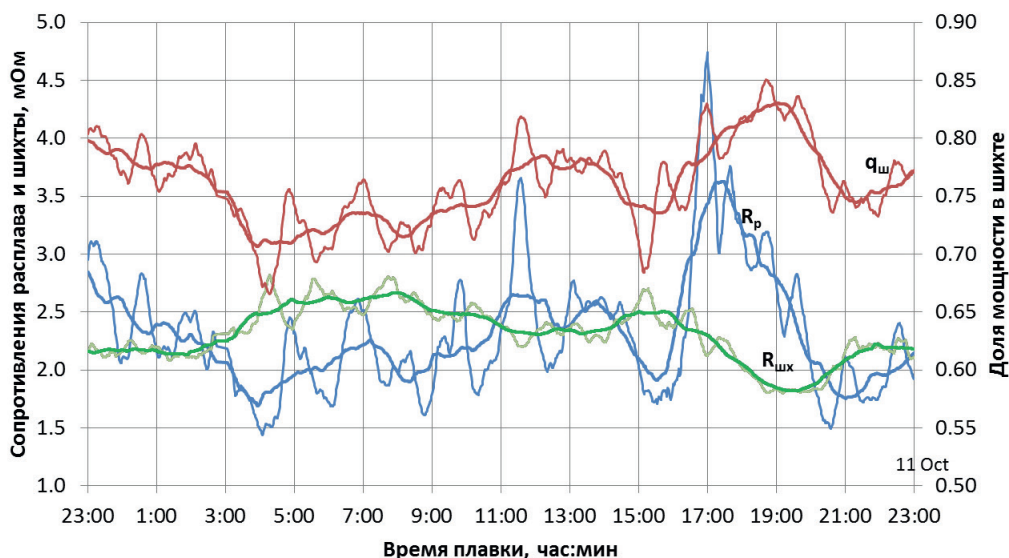


Рис. 4. Изменение сопротивлений шихты и расплава и доли мощности, выделяющейся в шихте

Аналогичная картина наблюдается и в последующие сутки. В 1-ю смену печь работала с избытком углерода, и происходило накопление карбида кремния на подине. Изменение навески кокса на дозировочном узле во вторую смену (с 7:00 до 15:00) повлекло рост сопротивления шихты и дуговой мощности (снижение $q_{ш}$) и постепенное снижение сопротивления расплава. К сожалению, в 3-ю смену навеска кокса была увеличена, и начался обратный процесс. В результате УРЭ опять возрос с 4,6 до 5,3 МВт·ч/т.

Особо следует отметить негативное влияние разовых добавок кокса на колошник печи. На временных рядах можно наблюдать значительные всплески R_p , которые обусловлены образованием

локальных зон с существенным многократным превышением избытка углерода. Нетрудно заметить, что эти всплески весьма продолжительны, а потери мощности дуги и, следовательно, интенсивности процесса восстановления кремния по времени составляют 4 часа и более.

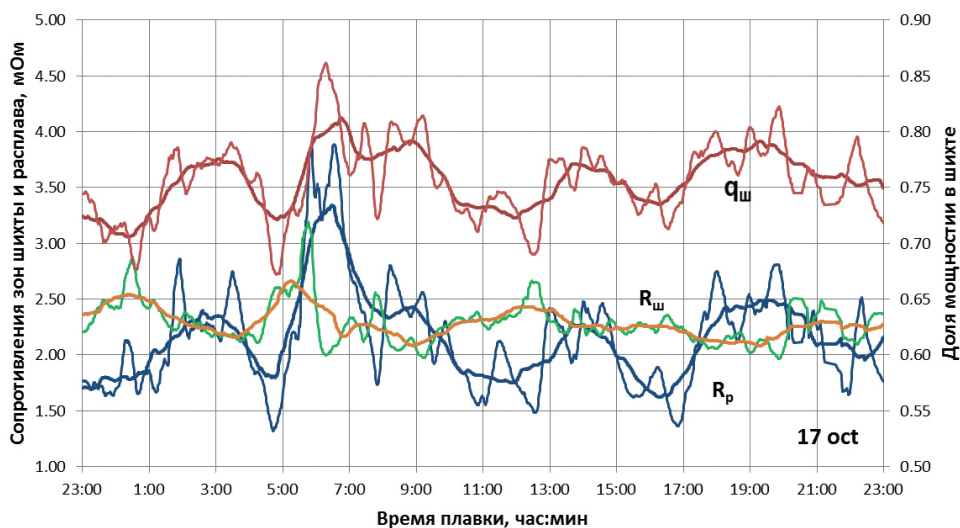


Рис. 5. Изменение сопротивлений шихты и расплава и доли шихтовой мощности

В заключение следует заметить, что для рационального ведения восстановительного процесса необходим постоянный контроль содержания твердого углерода в рабочем пространстве печи с целью поддержания близкого к требуемому соотношения карбида и монооксида кремния на заключительной стадии восстановления. В отсутствие надежных средств и методов контроля влажности восстановителей в потоке шихты целесообразно оценивать избыток-недостаток восстановителя и состояние карбидной зоны, используя метод динамических ВАХ.

Еще одним приемом может служить замена части рудовосстановительной смеси карбидом кремния. Наиболее остро он востребован в производстве технического кремния, поскольку позволяет провести еще и замену дорогостоящего древесного угля, составляющего основную долю восстановительной части шихты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24051 мк.

Список литературы

1. Воробьев В. П. Электротермия восстановительных процессов. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 270 с.
2. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. 764 с.
3. Пат. РФ № 2 268 556. Способ управления технологией электродуговой восстановительной плавки / В. П. Воробьев, А. В. Сивцов. Опубл. 20.01.2006. Бюл. № 02.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВС-МАТЕРИАЛОВ В МЕТАЛЛУРГИИ

М. Х. Зиятдинов

(Томский государственный университет, г. Томск, Россия, ziatdinovm@mail.ru)

В современной металлургии широко используются материалы, содержащие бескислородные тугоплавкие неорганические соединения: карбиды, бориды, нитриды и др. Это различные ферросплавы, огнеупоры, антиоксиданты и т. д. Например, нитриды являются основным компонентом лигатур с азотом, а бориды – с бором. Незаменимым компонентом неформованных огнеупоров являются нитрид и карбид кремния, а в углеродсодержащие огнеупоры добавляют бориды и карбиды переходных металлов. В отличие от природных оксидных материалов все бескислородные соединения синтетические. Для их получения применяют печную технологию, основным достоинством которой является ее универсальность. Однако в последнее время качество печных материалов не в полной мере удовлетворяет запросы металлургов. В частности, печная технология не позволяет получать лигатуры, сочетающие высокое содержание азота и высокую плотность, а также комплексные сплавы с высокой концентрацией боридов. Кроме того, синтез в печах сопровождается расходом большого количества электроэнергии.

Альтернативой печному синтезу композиций на основе тугоплавких неорганических соединений является технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС, или синтез горением, является уникальным с точки зрения энергоэффективности. Практическое отсутствие потребления электроэнергии делают эту технологию хорошей альтернативой энергозатратным традиционным способам синтеза. А возможность одновременного воздействия при этом высоких температур и давлений позволяет придавать получаемым материалам новые качества. СВС-материалы и технологии разработаны для многих отраслей промышленности. Однако до последнего времени они оставались невостребованными в металлургии [1].

Настоящая работа посвящена первому успешному опыту создания действительно промышленного серийного производства СВС-материалов в России. Эти материалы представляют собой композиционные ферросплавы и предназначены для применения в сталеплавильном и доменном производствах. В основе нового производства лежит концепция «металлургического» СВС-процесса, сутью которой является реализация в режиме горения обменных экзотермических реакций без участия кислорода. При синтезе композиционных ферросплавов основным сырьем для таких реакций служат традиционные ферросплавы. Такая дополнительная СВС-обработка обычных сплавов позволяет получить новый комплекс свойств и обеспечить их технологическую и экономическую эффективность. СВС-технология производства композиционных ферросплавов – это способ дополнительной обработки традиционных сплавов с целью придания им нового комплекса эксплуатационных свойств, повышающих технологическую и экономическую эффективность их применения [2]. Кроме того, представлены результаты исследований по получению комплексных СВС-лигатур для цветной металлургии и композиционных материалов для машиностроения, в том числе композиционных порошков для аддитивных технологий, а также переработки отсевов и отходов, образующихся при производстве традиционных ферросплавов и лигатур.

Технология выплавки трансформаторной стали с использованием композиционного нитрида ферросилиция ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-FeSi-Fe}$). Электротехническая анизотропная сталь (ЭАС) используется для изготовления трансформаторов. Удельные магнитные потери ($P_{1,7/250}$, Вт/кг) и магнитная проницаемость (B_{800} , Тл) ЭАС определяют характеристики, габариты и экономичность трансформаторов. Готовые листы трансформаторной стали имеют ярко выраженную ребровую текстуру. Такая текстура формируется при вторичной рекристаллизации в ходе высокотемпературного отжига в условиях, когда нормальный рост зерен ограничен включениями ингибиторной фазы.

Различают сульфидный и нитридный тип ингибирования трансформаторной стали. «Нитридный» вариант технологии производства анизотропной стали был разработан в СССР в 50-х годах. В начале 2000-х на Магнитогорском металлургическом комбинате и предприятии «ВИЗ-сталь» началось освоение процесса производства трансформаторной стали из металла,

выплавленного в 350-тонных конвертерах с разливкой на УНРС в слябы весом 16 т и прокаткой на широкополосном стане 2000. При этом удовлетворительные результаты удалось достичь только при получении в стали концентрации азота в пределах 0,009–0,012%. Именно азот, образуя наноразмерные нитриды алюминия, позволяет формировать при термообработке уникальную ребровую текстуру, определяющую высокие магнитные характеристики металла. Для обеспечения высоких магнитных свойств содержание азота в трансформаторной стали должно быть не менее 0,009% (рис.).

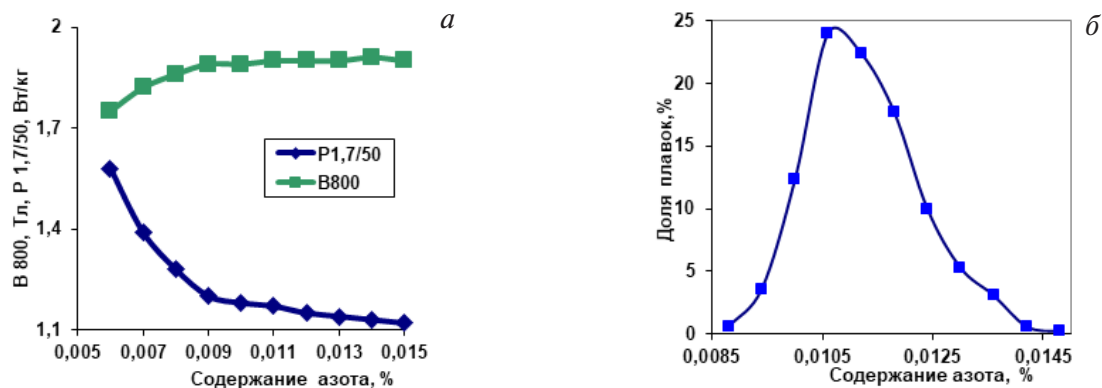


Рис. Влияние концентрации азота на свойства (а) и распределение плавов (б) по его содержанию (данные ОАО «НЛМК»)

Решением проблемы получения в трансформаторной стали требуемых концентраций азота стало применение композиционного азотированного ферросилиция ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-FeSi-Fe}$) марки НИТРОФЕСИЛ®А, разработанного в НТПФ «Эталон». В настоящее время весь трансформаторный металл в России выплавляют микролегированием с его помощью. В кусковом виде лигатуру присаживают в ковш во время выпуска для предварительного легирования металла азотом перед внепечной обработкой. В готовой стали требуемое его содержание получают корректировкой порошковой проволокой с наполнителем из НИТРОФЕСИЛ®А. Расход кусковой лигатуры составляет ~100 кг, а порошковой проволоки (по наполнителю) – 50 кг на плавку. Легирование трансформаторной стали азотированным ферросилицием обеспечивает выход высших марок по содержанию азота в ковшовой пробе на уровне 80–90%, а в подкате – 100%. Узкие пределы его концентрации обеспечивают выход готовых листов высшего качества по уровню магнитных свойств в пределах 92–95%. Внедрение технологии легирования трансформаторной стали азотом с помощью азотированного ферросилиция резко повысило выход листов высшей категории качества и их магнитные свойства по сравнению с легированием другими азотированными сплавами иностранного производства.

В настоящее время ОАО «НЛМК», используя опыт ОАО «ММК», при выплавке трансформаторной стали в кислородных конвертерах для корректировки содержания азота применяет порошковую проволоку с азотированным ферросилицием в качестве наполнителя. Использование порошковой проволоки с азотированным ферросилицием для корректировки концентрации главного модифицирующего элемента трансформаторной стали (азота) в условиях конвертерного цеха НЛМК позволило уменьшить разброс значений содержания азота в стали и ограничить выраженность дефектов.

Кроме того, в НТПФ «Эталон» разработаны и внедрены технологии [3–5]:

- плавленого и спеченного композиционного азотированного феррованадия. На металлургических заводах АО «ЕВРАЗ НТМК», АО «ЕВРАЗ ЗСМК», ОАО «ЧМК» и др. с использованием композиционного азотированного феррованадия (VN-Fe) освоены и внедрены технологии выплавки высокопрочных низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением и рельсовых сталей низкотемпературной надежности, широко применяемых в строительстве и транспорте;

- плавленого и спеченного композиционного азотированного феррохрома, в том числе с ультранизким содержанием углерода. На металлургических заводах ПАО «Русполимет», АО «ЗЭМЗ», ОАО «Электросталь» и др. с использованием композиционного азотированного феррохрома

(CrN-Cr₂N-Fe) внедрены технологии выплавки высокоазотистых нержавеющей сталей, широко применяемых в энергетике и машиностроении;

- плавленного и спеченного композиционного азотированного хрома, в том числе с ультранизким содержанием углерода. На заводах НПО «Сатурн», ПАО «Русполимет», ОАО «КЗФ» с использованием композиционного нитрида хрома (CrN-Cr₂N) внедрены технологии производства суперсплавов для применения в авиастроении и энергетике, в том числе для изготовления лопаток авиадвигателя Д30КУ/КП;

- композиционного спеченного азотированного ферросилиция для трансформаторной стали и неформованных огнеупоров. На заводах группы «НЛМК» и ОАО «ММК» внедрена технология выплавки трансформаторной стали нитридного ингибирования с использованием композиционного нитрида ферросилиция (Si³N₄-FeSi-Fe) для применения в электроэнергетике;

- утилизации пылевидных отходов ферросилиция. В НТПФ «Эталон» внедрена технология переработки отходов ферросилиция с получением нитрида ферросилиция (Si³N₄-FeSi-Fe), с использованием которого на ОАО «ММК» освоена технология производства и применения леточных и желобных масс при производстве чугуна;

- азотированного марганца и силикомарганца, композиционного бориды ферротитана и ферросиликотитана. На металлургическом заводе ОАО «ММК» проведены успешные промышленные испытания ферросиликотитана (Ti₅Si³-Fe) при выплавке высокопрочной трубной стали, в том числе путем утилизации отходов титанового производства;

- композиционного ванадий-алюминиевого нитрида VN/V₂N-AlN. На заводе ОАО «Уралредмет» внедрена технология выплавки азотсодержащих лигатур V-Al-N и V-Al-N-C с использованием ванадий-алюминиевого нитрида (VN/V₂N-AlN), а в «ВСМПО-АВИСМА» с их применением освоено производство высокопрочных титановых сплавов для авиастроения;

- на металлургических заводах ОАО «ММК», АО «ЗЭМЗ» проведены успешные промышленные испытания бориды ферротитана (TiB₂-Fe), в том числе с изотопами бора 10B и 11B при выплавке борсодержащих сталей и сплава ЧС82 (1,3–1,8% В) для автомобилестроения и атомной промышленности.

В НТПФ «Эталон» разработаны опытно-промышленные и опытные технологии:

- ферротитана и ферросиликотитана для выплавки титансодержащих сталей путем утилизации титановых отходов;

- алюмотитанового бориды (TiB₂-TiAl-Al) для выплавки высокопрочных алюминиевых сплавов и изготовления антиоксидантов для углеродистых огнеупоров;

- композиционных порошков TiN-Cr и TiB₂-Ni³Ti для аддитивных технологий для изготовления жаропрочных деталей;

- металлокерамических сплавов (TiB₂-Ni³Ti, TiC-Ni, TiB₂-Fe) для износостойких покрытий, магнитно-абразивной обработки;

- нитридов (CrN, Si³N₄), боридов (TiB₂, ZrB₂) и металлов (Cr, Nb) путем кислотного обогащения композиционных ферросплавов для порошковой металлургии.

Таким образом, впервые в России и мире создано многотоннажное специализированное СВС-производство композиционных материалов на основе бескислородных тугоплавких соединений для металлургии. Решена важная народно-хозяйственная задача микролегирования стали, титана и алюминия азотом, бором и другими элементами, и осуществлена полная замена печных импортных аналогов. Параллельно впервые решена проблема производства отечественных безоксидных огнеупорных материалов – упрочняющих компонентов формованных и неформованных огнеупоров и антиоксидантов. Новый процесс качественно расширяет технологические возможности СВС, снижаются затраты материальных ресурсов при производстве и применении различных композиций.

Для серийного производства разработано и изготовлено специализированное промышленное оборудование – СВС-реакторы с рабочим объемом 0,06, 0,15 и 0,3 м³, в том числе специальные установки для синтеза в режимах фильтрационного и безгазового горения при высоком давлении, спутном потоке газа, термическом сопряжении. Мощность металлургического СВС-производства в г. Магнитогорске (НТПФ «Эталон») составляет 5 тыс. т СВС-продукции в год.

Решены задачи выплавки трансформаторной (ОАО «ММК» и «НЛМК»), низколегированной и рельсовой стали (АО «ЕВРАЗ НТМК»), микролегированной азотом; азотсодержащих суперсплавов для авиадвигателей (НПО «Сатурн»), выплавки высокопрочных нержавеющей сталей,

легированных азотом, для энергетического машиностроения, судостроения и атомной промышленности (ПАО «Русполимет»), производства высококачественных отечественных леточных и желобных масс для доменного производства (ОАО «ММК»). Решена экологическая проблема утилизации пыли производства ферросилиция. Создана СВС-технология переработки отходов титанового производства. Решена задача производства высокопрочных титановых сплавов, легированных азотом, с применением отечественных лигатур. Решена задача получения отечественных упрочняющих композиционных лигатур для алюминиевых сплавов.

Для выплавки железнодорожного металла разработан азотированный феррованадий с кальцием, для производства высокоазотистой нержавеющей стали – лигатура на основе нитрида хрома с минимальным содержанием углерода, а для выплавки высокобористой стали ЧС82 (1,3–1,8% В) разработан композиционный борид ферротитана с регламентированным содержанием изотопов бора 10В и 11В. Разработан способ получения чистых нитридов и боридов кислотным выщелачиванием СВС композиционных ферросплавов. Созданы порошки композиционных материалов для магнитно-абразивной обработки, износостойких покрытий и изготовления металлокерамических изделий, в том числе методом гетерофазной лазерной порошковой металлургии с элементами 3D-печати.

Осуществлено реальное импортозамещение критически важных для промышленности материалов. Металлургический СВС позволяет получать композиционные материалы с комплексом свойств, не достижимых для традиционных печных технологий, и обеспечивает снижение удельного расхода ферросплавов, лигатур и огнеупоров.

Список литературы

1. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. 336 с.
2. Ziatdinov M. Kh. Metallurgical SHS Processes as a Route to Industrial-Scale Implementation: An Autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2018. Vol. 27. № 1. P. 1–13.
3. Зиатдинов М. Х., Шатохин И. М., Леонтьев Л. И. Технология СВС композиционных ферросплавов. Часть I. Металлургический СВС-процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохрома // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 5. С. 339–347.
4. Зиатдинов М. Х., Шатохин И. М., Леонтьев Л. И. Технология СВС композиционных ферросплавов. Часть II. Синтез нитрида ферросилиция и бориды ферротитана // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 7. С. 527–535.
5. Shatokhin I. M., Ziatdinov M. Kh., Smirnov L. A., Manashev I. R. Nitrided Ferroalloy Production By Metallurgical SHS Process: Scientific Foundations and Technology // Theoretical and practical conference «FERROALLOYS: Development prospects of metallurgy and machine building based on completed Research and Development». KnE. 2019. P. 1–14.

УДК 669.15-194.3

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТАЛИ ТИПА IF

А. О. Морозов^{1,2}, А. М. Погудин^{1,2}, О. А. Комолова^{1,2}, К. Б. Бикин³, К. В. Григорович^{1,2}, А. В. Краснов³
(1 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, grigorov@imet.ac.ru; 2 – НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия, o.a.komolova@gmail.com;
3 – ПАО «Северсталь», г. Череповец, Россия)

Современные тенденции в автомобилестроении направлены на снижение массы автомобиля и повышение его безопасности. Эти задачи решаются за счет использования низкоуглеродистых марок стали, таких как IF-VN-сталь, из которых методом штамповки и глубокой вытяжки производят корпуса автомобилей. Высокая прочность в сочетании с высокой штампуемостью IF-VN-стали позволяет использовать прокат меньшей толщины в конструкции кузова автомо-

бия, что обеспечивает снижение его массы, сохраняя при этом высокие прочностные характеристики. Достижение заданных свойств обеспечено сверхнизкими содержаниями углерода, азота ($C < 40 \text{ ppm}$, $N < 40 \text{ ppm}$), низкими содержаниями примесей цветных металлов ($Cr < 300 \text{ ppm}$, $Cu < 200 \text{ ppm}$) и серы ($S < 120 \text{ ppm}$) [1, 2, 3, 4]. Для повышения качества IF-BH-стали необходимо контролировать состояние поверхности листового проката. Причина возникновения большинства дефектов поверхности листа связана с неметаллическими включениями (НВ) [5, 6].

По размеру НВ в IF-BH-стали можно разделить на микро- и макровключения. Размер микровключений не превышает 50 мкм. Макровключения, размер которых превышает 50 мкм, распределены неравномерно, и их количество гораздо меньше, однако они причиняют наибольший вред качеству готового продукта [7], поскольку существенно влияют на качество поверхности. Усталостное разрушение всегда происходит в окрестностях крупных неметаллических включений независимо от их состава [8]. По деформационной способности включения делятся на пластичные, полупластичные и хрупкие. Пластичные и полупластичные (при температурах горячей прокатки) включения, такие как MnS , SiO_2 , FeS , $MnO \cdot SiO_2$, а также входящие в группу алюмосиликатов, вытягиваются вдоль направления прокатки. При прокатке хрупких включений типа Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiN , SiO_2 , $FeO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$ не происходит пластической деформации, что приводит к их неравномерному распределению с образованием строчек хрупкоразрушенных включений [9]. Хотя содержание НВ в IF-BH-стали невелико, их влияние на механические свойства и эксплуатационные характеристики не следует игнорировать. Вред НВ в стали заключается в том, что они нарушают однородность стальной продукции, снижают качество поверхности, ухудшают твердость, усталостную прочность и пластические характеристики металла [10].

Одним из самых распространенных методов контроля НВ является метод оптической металлографии. Самый распространенный способ оценки – это сравнение с эталонными шкалами по балльной системе. Балльную оценку можно проводить довольно быстро без использования дорогостоящего оборудования. Основными недостатками метода являются субъективность анализа, высокая относительная ошибка измерения, невозможность определения химического состава включений и оценки их распределения по всему объему металла [8, 11]. Для определения состава НВ в пробе металла применяют метод микрорентгеноспектрального анализа. Суть метода заключается в следующем: подготовленный металлографический шлиф помещают в камеру сканирующего электронного микроскопа, где происходит детектирование включения, а затем определение его химического состава и метрических характеристик в автоматическом режиме [8]. Однако данный метод не дает полной картины о распределении и формах НВ, так как рассматривается только сечение металла, а не его объем в целом.

Также существуют альтернативные методы определения НВ, к которым относятся метод анализа выделенных электролитическим осаждением включений и метод фракционного газового анализа (ФГА) [12, 13]. Суть первого метода заключается в электрохимическом выделении включений из стали с дальнейшим их петрографическим и микрорентгеноспектральным анализом. Метод позволяет точно оценить морфологию включений и их размеры в объеме, однако данный метод является довольно трудоемким и в промышленности практически не используется. Метод ФГА [13] позволяет определить общее содержание кислорода в металле, количество кислорода, которое содержится в различных типах НВ, и объемную долю различных типов оксидных НВ. ФГА представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной скорости нагрева образца. Метод анализа основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода. При повышении температуры расплава оксиды восстанавливаются углеродом, и кислород экстрагируется из расплава в виде окиси углерода, при этом газоанализатор фиксирует кривую газовой выделенности из образца в зависимости от температуры расплава. Используя разработанное программное обеспечение OxSeP Pro и данные о химическом составе образца, рассчитывается объемная доля различных типов оксидных НВ, содержащихся в исследуемом образце. Достоинство метода ФГА заключается в том, что анализируется весь объем металла, что дает более полную картину о содержании различных типов НВ в стали.

Целью данной работы являлся анализ динамики изменения содержания различных типов неметаллических включений на всех этапах технологической цепочки выплавки, внепечной обработки и разливки стали типа IF-BH.

Результаты и обсуждение. В ходе работы был проведен анализ существующей технологии выплавки и внепечной обработки IF-ВН-стали в кислородно-конвертерном цехе. Для этого были отобраны пробы металла по всей технологической цепочке (конвертер → ковш-печь → вакууматор → МНРЗ → сляб) (рис. 1) от трех промышленных плавок.

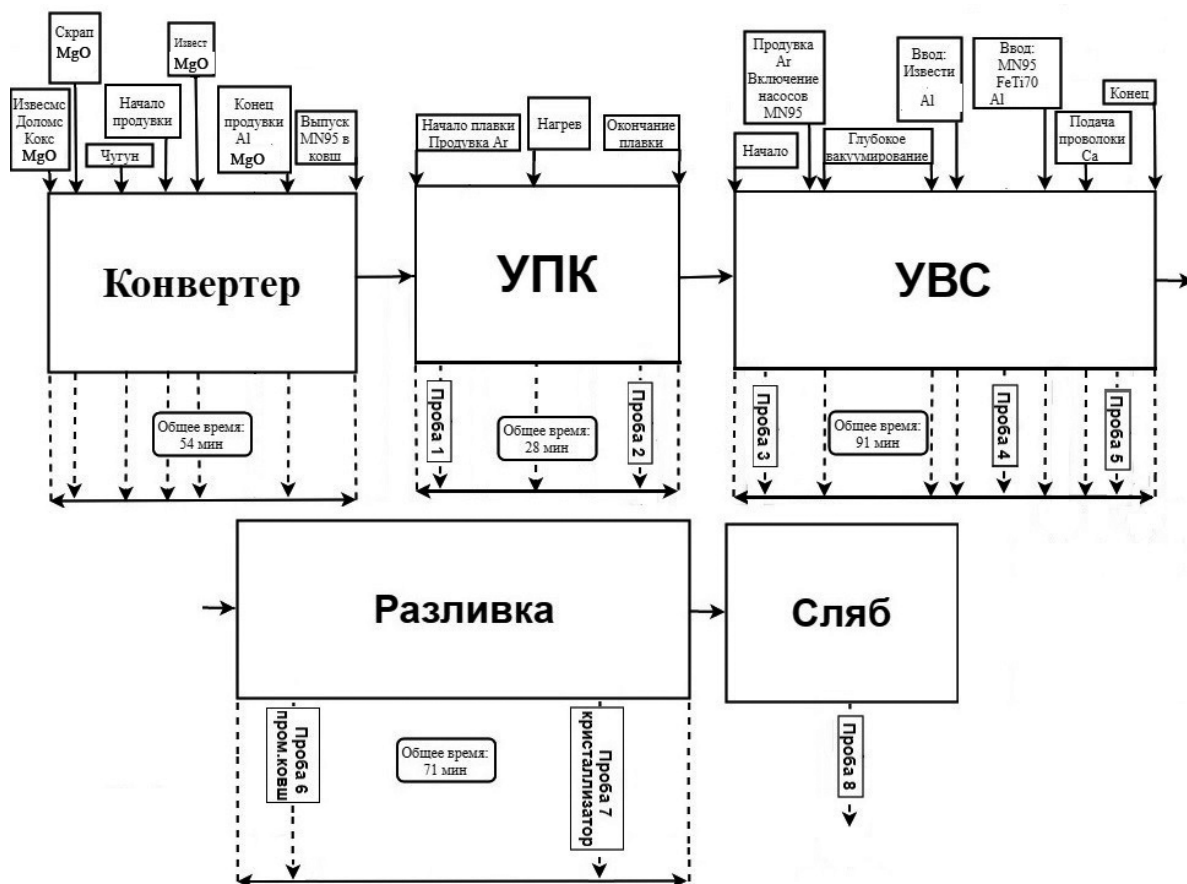


Рис. 1. Схема технологии производства IF-ВН-стали и отбора проб металла

В ходе проведения работы были проанализированы неметаллические включения в отобранных пробах металла промышленных плавок IF-ВН-стали методами оптической микроскопии и ФГА. С целью определения основных типов НВ для подтверждения результатов ФГА были проанализированы пробы металла сляба методом микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе с определением химического состава включений.

Металлографический анализ позволил определить размеры НВ и их химический состав (табл.). Было установлено, что основными типами НВ в пробах металла являются пластичные силикаты, алюминаты типа Al_2O_3 , содержащие Mn-Si-Ti, и алюмо-магниева шпинель. Металлографический анализ подтвердил результаты ФГА по основным типам включений, находящихся в пробе сляба.

ФГА проводили на газоанализаторе LECO TC600 со специально предустановленными параметрами нагрева. От каждой из проб металла, отобранных по всей технологической цепочке, вырезали по три образца массой 1,3–1,6 г с целью проведения параллельных определений на газоанализаторе TC-600 фирмы «Леко». После обработки полученных эволюграмм с помощью оригинальной программы OxSeP Pro [13] в соответствии с данными микрорентгеноспектрального анализа были определены основные типы НВ и изменения их долей в металле на каждом из этапов технологической цепочки производства IF-ВН-стали.

На рисунке 2 представлены зависимости изменения содержания общего азота и кислорода в отобранных пробах металла. На рисунке также приведен пример анализа проб металла методом ФГА. На оси абсцисс указаны места отбора проб и отмечены места ввода микролегирующих и раскислителей, по которым можно судить о их влиянии на процесс образования и модифицирования оксидных включений и их удаления в процессе ковшевой обработки стали.

Основные типы НВ, обнаруженных в пробах металла

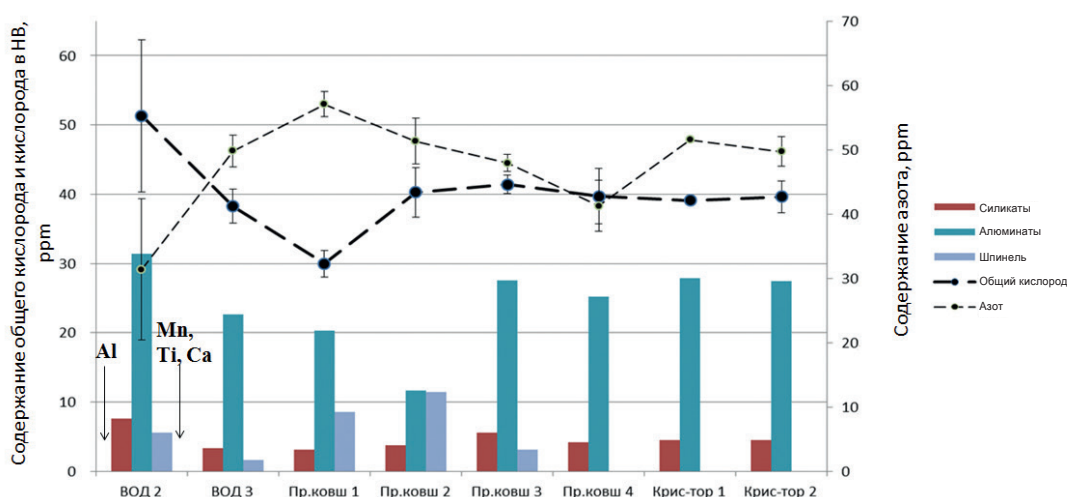
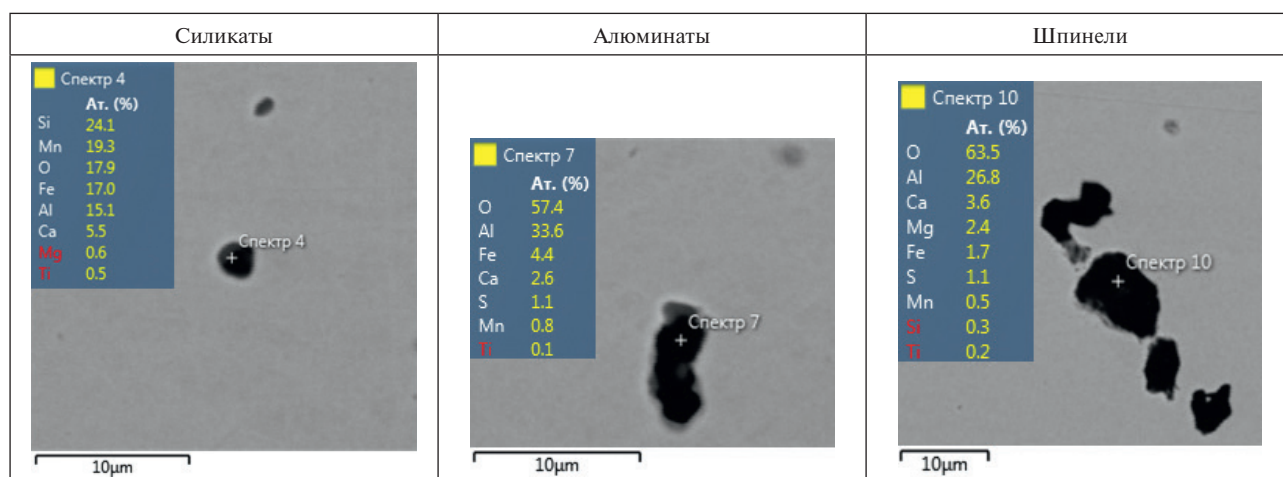


Рис. 2. Результаты проведенного анализа проб металла плавки 3 методом ФГА

Полученные зависимости показывают перераспределение основных типов НВ в течение всего цикла производства IF-ВН-стали. До проведения вакуумной обработки, ввода раскислителей и легирующих основными типами НВ являются включения типа силикатов (Fe-Mn-Si-O_x). После проведения вакуумной обработки, ввода раскислителей и легирующих преобладающими типами НВ становятся алюминаты системы (Ti-Mg-Al-O_x).

Содержание азота в металле после выпуска полупродукта из конвертера составляет 20 ppm. В течение периода обработки расплава на агрегате ковш-печь происходит некоторое увеличение концентрации азота в металле до 30 ppm за счет влияния электрических дуг. После проведения вакуумной обработки содержание азота в металле уменьшается на 5 ppm, затем, в процессе разливки, происходит дополнительное увеличение еще на 15 ppm, что говорит о плохой защите металла от вторичного окисления. Содержание азота в металле пробы, отобранной из промковша, не изменяется, однако его содержание в пробе, отобранной из кристаллизатора, повышается на 10 ppm, что говорит о вторичном окислении расплава в процессе разливки. При этом возрастает содержание включений алюминатов в металле и снижается количество включений алюмо-магниевого шпинели.

Выводы. Проанализирована динамика изменения различных типов неметаллических включений в пробах металла, отобранных на всех технологических этапах выплавки, ковшевой обработки и разливки промышленных плавков IF-ВН-стали методами ФГА и микрорентгеноспектрального анализа.

Наличие основных типов НВ в пробах, отобранных от сляба, было подтверждено методом микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе. Установлено, что

преобладающим типом неметаллических включений после ввода алюминия на вакууматоре являются включения алюминатов. Причем их содержание в металле практически не уменьшалось на этапах вакууматор – промковш – кристаллизатор.

Установлен прирост содержания азота после срыва вакуума на вакууматоре, что говорит о вторичном окислении металла по причине плохой защиты поверхности металла шлаком от окружающего воздуха. В металле проб на участке между промежуточным ковшом и кристаллизатором также наблюдался заметный прирост азота, что свидетельствует о вторичном окислении металла. При этом возрастало содержание включений алюминатов в металле и снижалось количество включений алюмо-магниевого шпинели.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24146 мк.

Список литературы

1. Бхатташария Д. Перспективы развития высокопрочных IF-сталей // Междунар. семинар «Современные достижения в металлургии производства сталей для автомобильной промышленности». 2006. С. 71–82.
2. Родионова И., Филиппов Г. Технологические аспекты производства сталей для автомобилестроения // Национальная металлургия. 2004. № 2. С. 93–97.
3. Титов В. Стальной прокат для автомобильной промышленности // Национальная металлургия. 2004. № 5. С. 84–89.
4. Ghosh Pampa, Ghosh Chiradeep, Ray R. K. Precipitation in Interstitial Free High Strength Steels // ISIJ International. 2009. Vol. 49. № 7. P. 1080–1086.
5. Myung-Duk Seo, Jung-Wook Cho, Kwang-Chun Kim, Seon-Hyo Kim. Evolution of Non-Metallic Inclusions in Ultra Low Carbon Steel after Aluminum Deoxidization // ISIJ International. 2014. Vol. 54. № 3. P. 475–481.
6. Зайцев А. И., Родионова И. Г., Хорошилов А. Д. и др. Анализ природы возникновения поверхностных дефектов холоднокатаного проката из IF-сталей // Электрометаллургия. 2012. № 10. С. 36–42.
7. Xiaolei Zhou, Zhe Shi, Guifang Zhang. The Evolution of Non-metallic Inclusions in IF Steel // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol. 696. P. 62–65.
8. Shiozawa K, Lu L. Effect of non-metallic inclusion size and residual stresses on gigacycle fatigue properties in high strength steel // Adv Mater Res. 2008. 44–46:33–42.
9. Bate P. S. Texture development in the cold rolling of IF steel // Materials Science and Engineering A. 2004. Vol. 38 (1). P. 365–377.
10. Manish Marotrao Pande, Muxing Guo. Determination of steel cleanliness in ultra low carbon steel by pulse discrimination analysis optical emission spectroscopy technique // ISIJ International. 2011. Vol. 51. № 11. P. 1778–1787.
11. Григорович К. В., Трушников А. С., Шибаев С. С. Сравнение методов контроля неметаллических включений для оценки качества железнодорожных рельсов // Промышленный транспорт XXI век. 2010. № 4. С. 36–39.
12. Григорович К. В., Красовский П. В., Трушников А. С. Анализ неметаллических включений – основа контроля качества стали и сплавов // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 2. С. 133–143.
13. Григорович К. В. Фракционный анализ кислорода в металлах – особенности и возможности метода // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 2. С. 151–159.

УДК 669.15-194.3

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ МАРКИ 08X18H10T

А. С. Лукин^{1,2}, О. А. Комолова^{1,2}, К. В. Григорович^{1,2}

*(1 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН г. Москва, Россия,
o.a.kotolova@gmail.com; 2 – НИТУ «МИСЦ», г. Москва, Россия)*

Коррозионностойкие стали и сплавы способны сохранять свои свойства под воздействием агрессивной окружающей среды. Для обеспечения стойкости против коррозии и механических свойств эти стали содержат не менее 12% хрома [1, 2]. В качестве легирующих элементов при выплавке могут использоваться Ni, Si, Al, Mo, W, Nb, Ti, V и т. д. Негативное влияние на свойства коррозионностойких сталей оказывают углерод, сера, фосфор, кислород, водород. Высокое

содержание газов (кислород, азот и водород) приводит к образованию неметаллических включений и пористости в стали. Высокое содержание углерода, серы и фосфора снижает коррозионную стойкость, жаропрочность, свариваемость и деформируемость коррозионностойких сталей.

Технологическая схема производства коррозионностойкой стали на предприятии состоит из следующих этапов: подготовка металлошихты к плавке, выплавка полупродукта в дуговой сталеплавильной печи (ДСП), обработка стали на агрегате ковш-печь (АКП), обезуглероживание на агрегате вакуумно-кислородного рафинирования (ВКР) и разливка металла в изложницы. На качество готовой продукции влияет большое количество факторов.

В данной работе был проведен анализ действующей технологии производства стали марки 08X18H10T. В ходе выполнения работы отобраны пробы металла трех промышленных плавков (1–3) стали марки 08X18H10T по всей технологической цепочке производства. В отобранных пробах металла определяли содержание [C], [S], $[O]_{\text{общ}}$, $[N]_{\text{общ}}$. Методом оптической металлографии на микроскопе OLYMPUS PME 3, интегрированном в систему анализа изображения Thixomet, проводили оценку содержащихся в отобранных пробах металла различных типов неметаллических включений. Анализ химического состава включений в пробах проводили на электронном микроскопе Tescan Vega 3SB с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа Oxford Instruments. Схема производства и отбора проб стали марки 08X18H10T показана на рисунке 1.

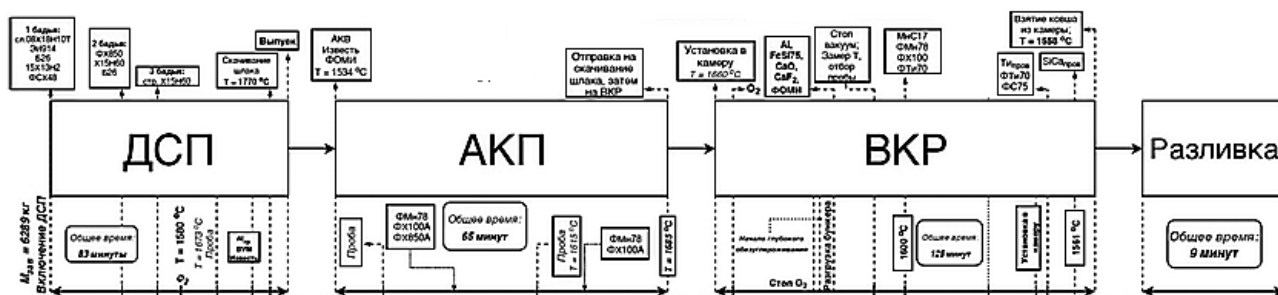


Рис. 1. Схема производства стали марки 08X18H10T

На рисунке 2 представлены результаты определения содержания углерода в пробах металла, отобранных на каждом из этапов производства. Наибольшее снижение содержания углерода наблюдается на этапе вакуумно-кислородного рафинирования, затем при раскислении и доведении металла до марочного состава происходит некоторое повышение содержания углерода.

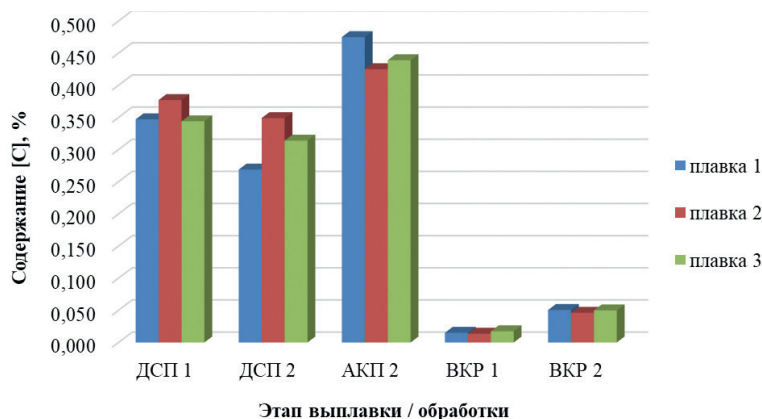


Рис. 2. Содержание углерода в пробах металла трех промышленных плавков на различных этапах производства

Результаты определения содержания $O_{\text{общ}}$, $N_{\text{общ}}$, S в пробах металла плавки 2 на различных этапах производства показаны на рисунке 3.

Прирост содержания азота в металле наблюдается во время обработки металла на агрегате ковш-печь. После обработки металла под вакуумом происходит снижение содержания азота в расплаве в пять раз. Затем, после ввода в металл легирующих материалов, наблюдается повышение содержания азота на 70 ppm и кислорода – на 130 ppm. Увеличение содержания азота и кислорода в металле свидетельствует о вторичном окислении стали во время отдачи присадок

и усреднительной продувки аргоном. После обработки полупродукта на АКП содержание кислорода в металле достаточно высокое и составляет 110 ppm. Содержание серы в пробах металла на различных этапах производства практически не меняется. Это связано с повышенной окисленностью высокохромистого расплава и низкой основностью шлака, что не способствует протеканию реакции десульфурации.

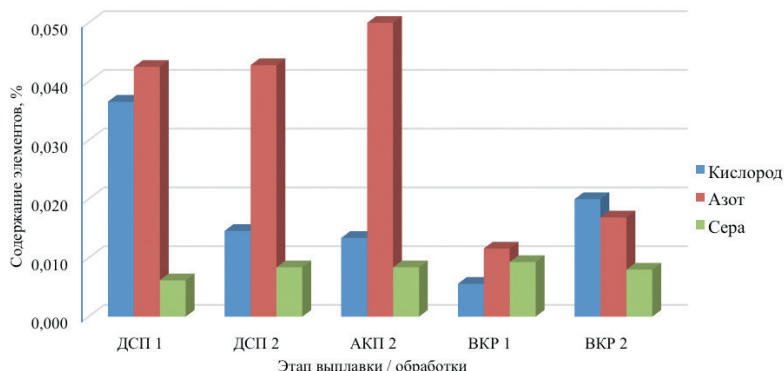


Рис. 3. Содержание $O_{\text{общ}}$, $N_{\text{общ}}$, S в пробах плавки 2

Исследование металла проб методом оптической металлографии позволило выявить основные типы неметаллических включений и их размеры. Для металлографических исследований были отобраны пробы металла после обработки на агрегате ковш-печь (АКП 2), после вакуумной обработки на агрегате вакуум-кислородного рафинирования (ВКР 1), после раскисления и легирования стали на агрегате ВКР, перед отправкой на разливку (ВКР 2). Всего были подготовлены образцы проб двух плавков (1 и 3). В пробах металла были обнаружены крупные неметаллические включения размером от 100 до 500 мкм (рис. 4).

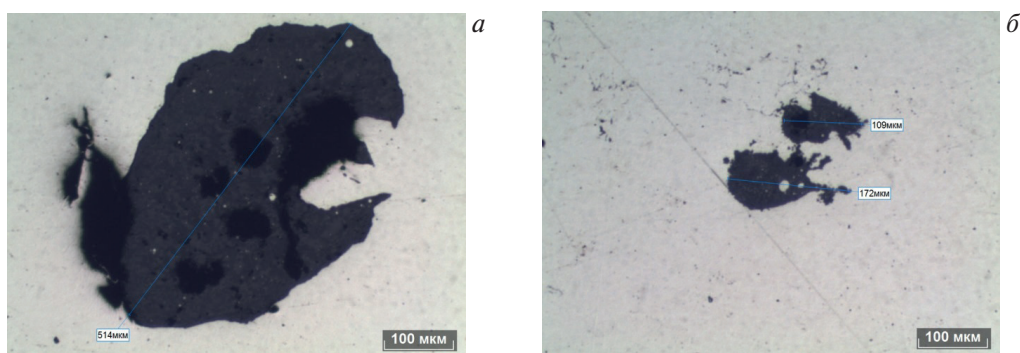


Рис. 4. Неметаллические включения в пробе металла плавки 1:
а – НВ на этапе АКП; б – НВ на этапе ВКР

На рисунке 5 представлены результаты фракционного газового анализа проб металла плавки 1, отобранных на агрегатах ковш-печь и вакуум-кислородного рафинирования.

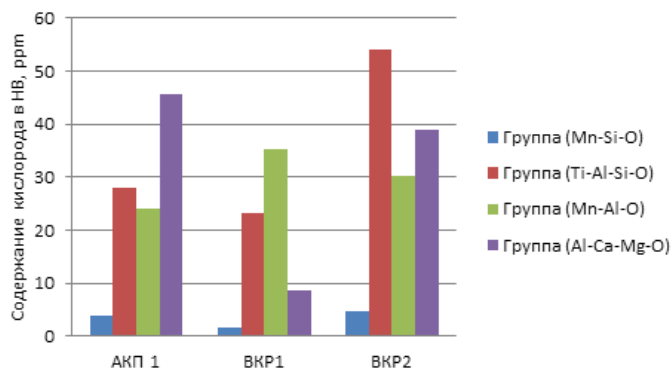


Рис. 5. Результаты ФГА проб металла плавки 1 с агрегатов АКП-ВКР

В пробе металла, отобранной на АКП, были обнаружены неметаллические включения силикатов алюминатов и шпинели (проба АКП 1). После проведения процесса вакуумирования на агрегате ВКР наблюдали снижение содержания оксидных включений в стали (проба ВКР 1). Ввод легирующих материалов в металл приводил к увеличению содержания неметаллических включений в стали, наблюдали увеличение содержания оксидов титана, алюминатов, шпинелей и шлаковых включений (проба ВКР 2).

Типичными неметаллическими включениями, обнаруженными в пробах металла, являются силикаты, алюминаты, алюмо-магниевые шпинели и нитриды титана. Примеры анализа неметаллических включений в отобранных пробах металла приведены на рисунке 6.

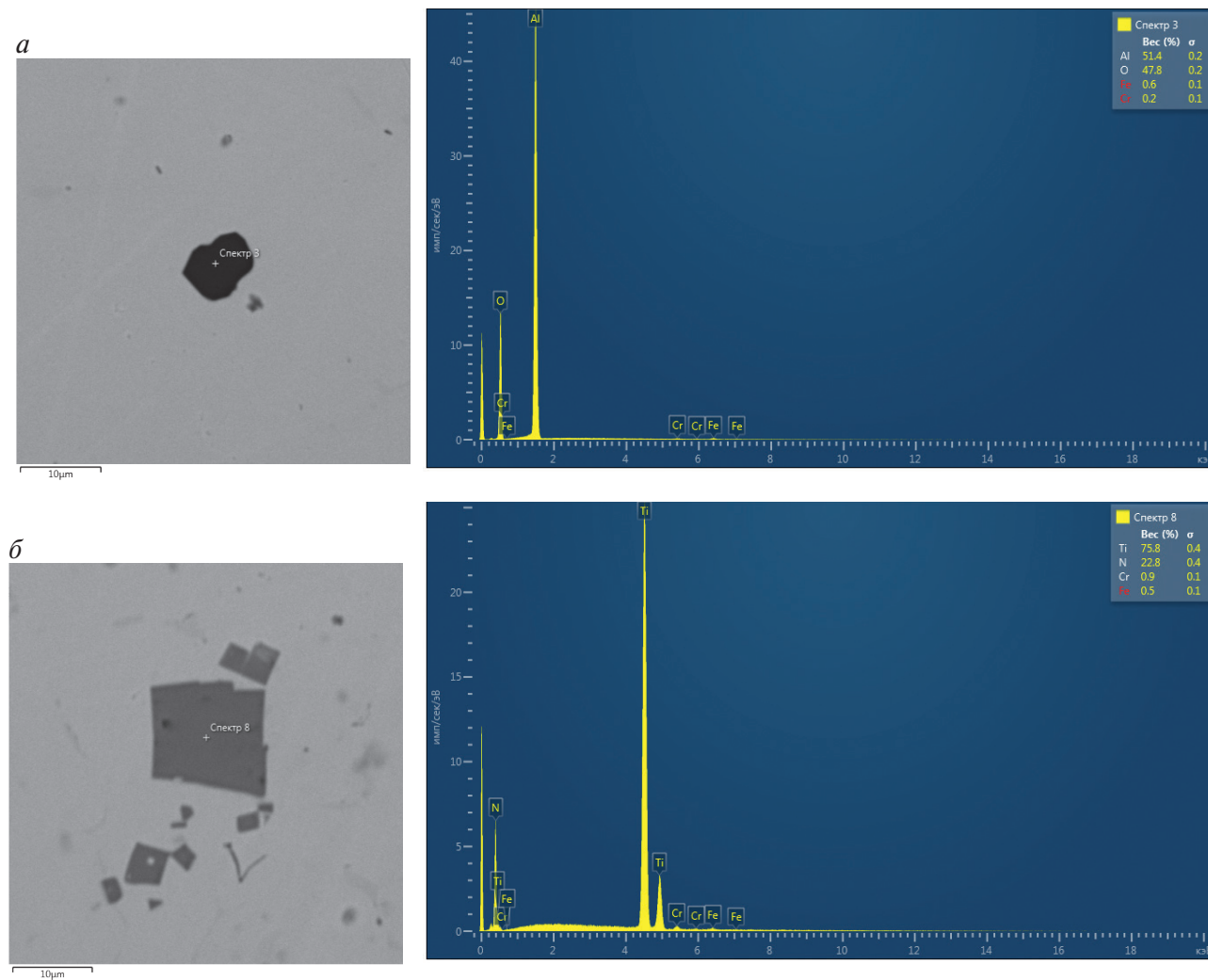


Рис. 6. Результаты исследования НВ в образце металла плавки 1: пробы ВКР 1 (а) и ВКР 2 (б)

Причиной изменения спектра включений за счет преимущественного образования включений алюминатов в пробе металла ВКР 1, отобранной после вакуумной обработки металла, является раскисление металла алюминием и последующее модифицирование уже присутствующих в металле включений. Легирование металла титаном после вакуумной обработки стали на ВКР приводило к формированию нитридов титана (проба ВКР 2). Высокое содержание оксидных и нитридных неметаллических включений в стали свидетельствует о неоптимальной технологии ковшевой обработки стали, вторичном окислении металла на установке ВКР после окончания вакуумирования и ввода присадок.

Выводы. Проведен анализ технологии производства коррозионностойкой стали марки 08X18H10T с отбором образцов проб стали марки 08X18H10T по всей технологической цепочке производства «ДСП-АКП-ВКР» Определены содержания общего кислорода, азота, углерода, серы и неметаллических включений в пробах металла. Методом микрорентгеноспектрального анализа были идентифицированы основные типы неметаллических включений, содержащихся

в металле на различных этапах технологии. Методом фракционного газового анализа количественно определены объемные доли различных типов включений на этапах производства стали. Показано, что после ввода в расплав раскислителей на АКП наблюдается повышенное содержание неметаллических включений алюминатов, шпинелей и шлака. Процесс вакуумирования на агрегате ВКР способствует удалению включений. Общее количество алюминатов в металле при этом фактически не меняется. После окончания процесса вакуумирования, ввода раскислителей и легирующих наблюдается увеличение содержания в металле алюминатов, силикатов, магниевых шпинелей и шлаковых включений. Это свидетельствует о влиянии процессов вторичного окисления металла, разрушения футеровки ковша и попадания в металл частичек шлака. Причинами увеличения содержания НВ в стали также могут быть: неоптимальный режим перемешивания металла в ковше инертным газом, недостаточное время очистительной продувки, химический состав и кратность рафинировочного шлака. Отсутствие процесса десульфурации на участке ковшевой обработки стали также свидетельствует о нерациональном химическом составе шлака. Для уменьшения количества содержащихся в стали неметаллических включений и снижения газообразующих примесей предложены корректирующие мероприятия к действующей технологии: формирование жидкоподвижного рафинировочного шлака заданной кратности, увеличение времени очистительной продувки металла аргоном, проведение процесса перемешивания металла в ковше без оголения поверхности расплава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24146 мк.

Список литературы

1. Поволоцкий Д. Я., Гудим Ю. А. Производство нержавеющей стали. Челябинск: ЮУрГУ, 1998. 236 с.
2. URL: <http://ac.gov.ru/en/events/013055.html>.

УДК 669.15-194.3

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И УДАЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ

А. М. Погодин^{1,2}, О. А. Кололова^{1,2}, К. В. Григорович^{1,2}

(1 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, o.a.kotolova@gmail.com; 2 – НИТУ «МИСЦ», г. Москва, Россия, lpog11@yandex.ru)

Содержание неметаллических включений оказывает негативное влияние на качество металла. На сегодняшний день существуют математические модели, которые достаточно подробно описывают процессы зарождения, роста и удаления неметаллических включений (НВ) в стальном расплаве [1–6]. Однако на данный момент отсутствует интегральная математическая модель, которая имитирует процессы зарождения, модификации, роста и удаления неметаллических включений в зависимости от различных управляющих воздействий. Целью данной работы является разработка моделей и математического описания процессов образования и удаления неметаллических включений из металла в ковше. За основу алгоритма распределения кислорода, растворенного в металле, между компонентами металла взята методика, описанная в работе [7]. Блок-схема алгоритма подпрограммы образования неметаллических включений представлена на рисунке 1. В качестве исходных данных использованы следующие параметры: масса металла, его температура и химический состав. После ввода исходных данных программа определяет возможность зарождения каждого типа оксидных неметаллических включений в расплаве.

Условие образования неметаллических включений [7]:

$$\ln \frac{K_p}{K_\phi} > 0,$$

(1)

где K_p и K_ϕ – равновесная и фактическая константы реакции.

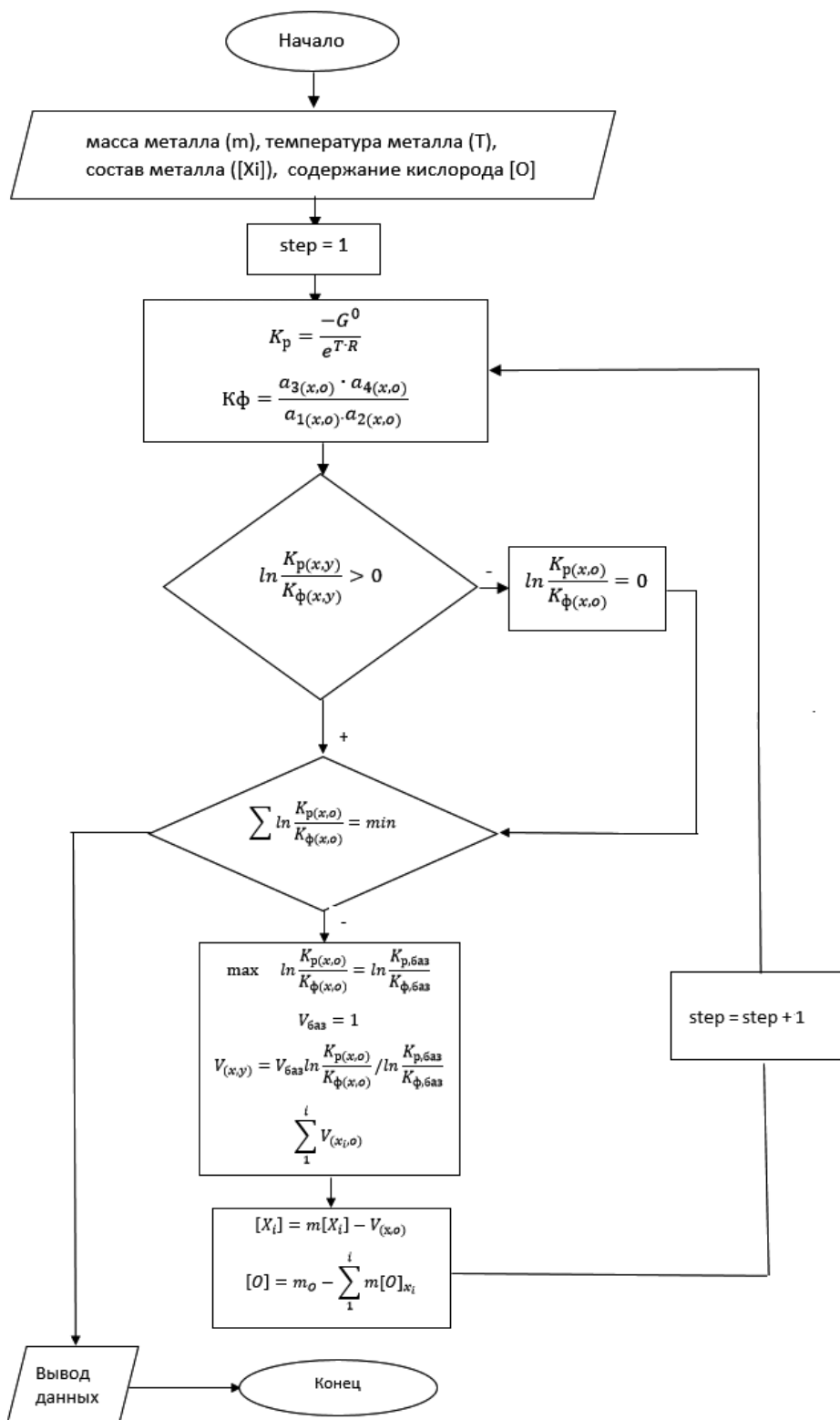


Рис. 1. Блок-схема алгоритма подпрограммы образования неметаллических включений

Скорости взаимодействия компонентов металла характеризуются величиной $\ln \frac{K_p}{K_\phi}$. Для расчета скоростей реакций взаимодействий между компонентами системы «НВ – металл» разработан

алгоритм, в котором единица времени (одна секунда) разбита на интервалы. Внутри интервала рассчитываются значения K_p и K_ϕ для каждой из реакций образования оксидов. Реакция, которая имеет наибольшее значение $\ln \frac{K_p}{K_\phi}$, принимается за базовую. Скорость протекания базовой реакции ($V_{\text{баз}}$) за один интервал времени принимается равной 1 моль/интервал. Скорости всех остальных реакций пересчитывают по формуле [7]:

$$V_{Me_xO_y} = V_{\text{баз}} \ln \frac{K_p(Me_xO_y)}{K_\phi(Me_xO_y)} / \ln \frac{K_{p,\text{баз}}}{K_{\phi,\text{баз}}}. \quad (2)$$

В конце цикла происходит пересчет химического состава металла и включений и переход с новыми характеристиками состава на следующий интервал времени. Цикл продолжается до тех пор, пока сумма $\ln \frac{K_p}{K_\phi}$ по всем химическим реакциям не примет минимальное значение, что говорит о невозможности образования новых включений.

Таким образом, удается вычислить количество первичных оксидных включений каждого типа, образующихся во время обработки металла на агрегате ковш-печь. Главной особенностью данной модели является то, что учтено перераспределение компонентов системы «НВ – металл», т. е. при расчете образования НВ использованы уравнения материального баланса.

Для моделирования удаления неметаллических включений в процессе ковшевой обработки стали разработана математическая модель, основанная на вычислении критерия Стокса, характеризующего всплывание неметаллических включений в расплаве. В зависимости от величины критерия Стокса делается вывод о возможности удаления неметаллического включения из расплава во время донной продувки металла аргоном. Блок-схема алгоритма подпрограммы удаления неметаллических включений представлена на рисунке 2.

После расчета критерия Стокса проводится проверка условия на возможность захвата включения заданного размера пузырьком газа и его переноса в шлаковую зону. В качестве исходных данных для расчета количества удалившихся включений используются данные по общему содержанию оксидных включений в расплаве, полученные при расчете их образования. На выходе подпрограммы получаем остаточное содержание оксидных включений в жидком металле.

Критерий Стокса, характеризующий отношение величин инерционной силы и вязкого сопротивления среды, рассчитывается по формуле [1]:

$$St = \frac{2}{9} \rho_{\text{нв}} a^2 \frac{u_{\text{пуз}}}{R \mu}, \quad (3)$$

где $\rho_{\text{нв}}$ – плотность неметаллического включения, кг/м³; a – радиус неметаллического включения, м; $u_{\text{пуз}}$ – скорость всплывания газового пузырька, м/с; R – радиус всплывающего газового пузырька, м; μ – динамическая вязкость жидкой среды, Па·с.

При известном размере частиц эффективность их захвата пузырьком определяется формулой Сазерленда [8, 9]:

$$E = 3 \frac{d_{\text{нв}}}{D}, \quad (4)$$

где $d_{\text{нв}}$ – диаметр неметаллических включений, м; D – средний диаметр газовых пузырьков, м.

Количественные оценки кинетики коагуляции и удаления неметаллических включений показали, что основным ее механизмом является коагуляция в турбулентном потоке [10]. Оптимальную эффективность флотации неметаллических включений обеспечивают пузырьки диаметром 0,5–2 мм [11]. В соответствии с результатами расчетов [12], эффективность флотации зависит от размеров неметаллических включений (мелкие неметаллические включения удаляются с трудом) и размеров пузырьков газа (мелкие пузырьки газа обеспечивают более высокую скорость удаления неметаллических включений). Для определения общего числа удаленных неметаллических включений использовали уравнение [8, 9]:

$$\frac{\Delta c}{\Delta \tau} = -k_f c, \quad (5)$$

где c – концентрация включений, ppm; k_f – константа скорости флотации, с⁻¹.

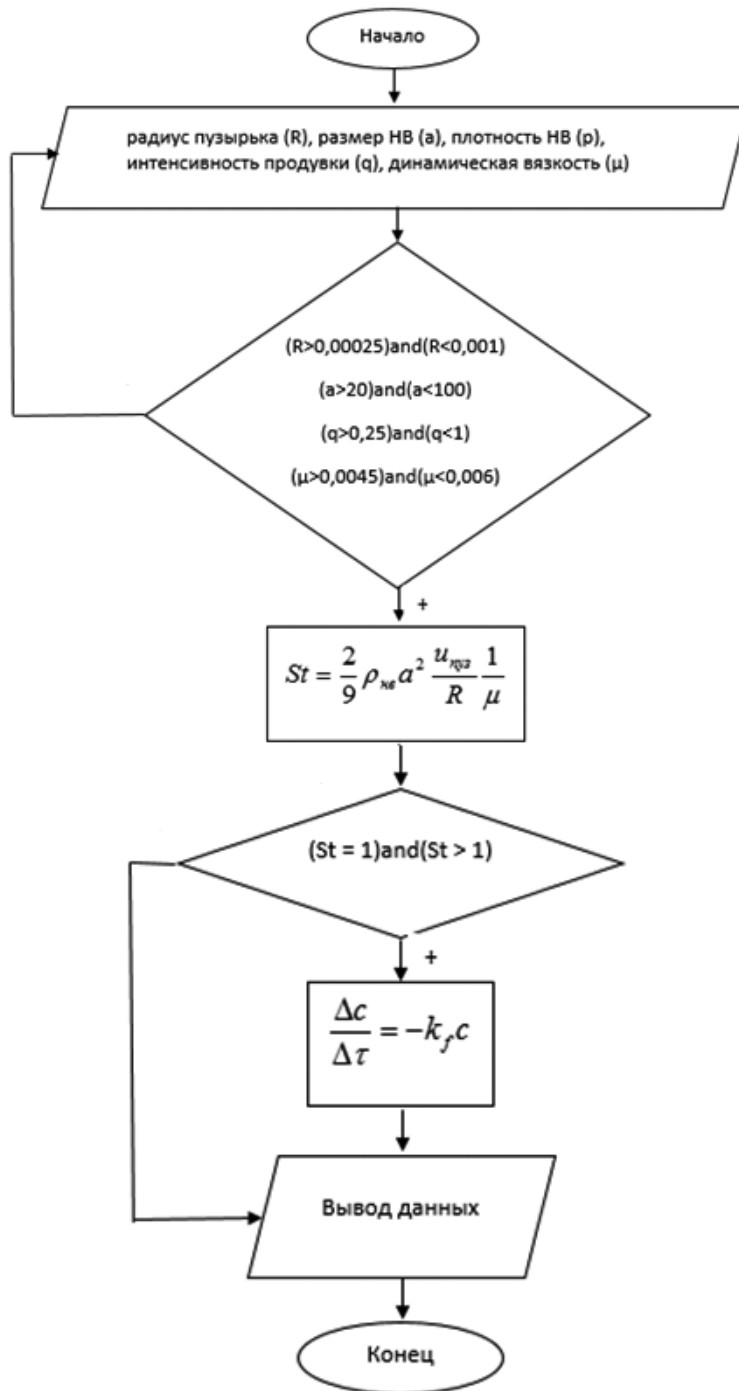


Рис. 2. Блок-схема алгоритма подпрограммы удаления неметаллических включений

Значение константы скорости флотации находится из выражения [8]:

$$k_f = \frac{3Eq}{2Dk_d}, \quad (6)$$

где q – интенсивность продувки в расчете на 1 м^2 площади сечения барботажной зоны, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; k_d – коэффициент неоднородности диаметра пузырьков газа; E – эффективность захвата частиц.

Проверка адекватности работы разработанной математической модели проводилась в сравнении с данными фракционного газового анализа (ФГА) стали марки 13ФХА, выплавляемой в ОАО «ОМК-Сталь» [13]. ФГА позволяет определить общее содержание кислорода в металле анализируемых образцов, количество кислорода, которое содержится в различных типах НВ, и объемную долю различных типов оксидных НВ. Сравнение данных модели с промышленными данными по остаточному содержанию включений типа Al_2O_3 в металле приведено на рисунке 3.

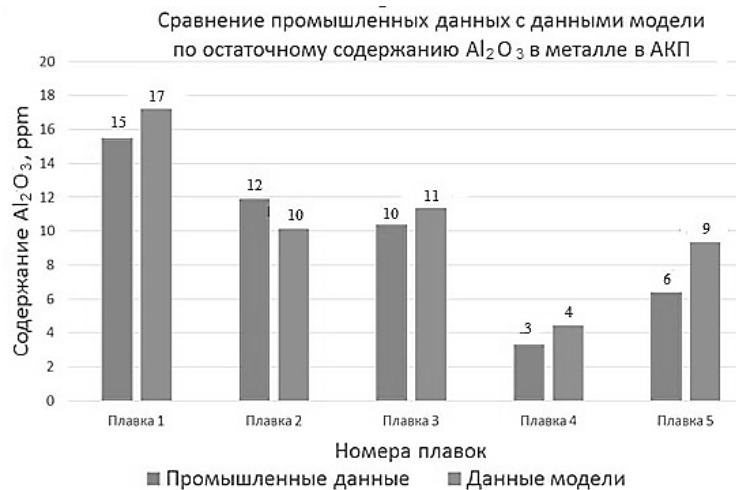


Рис. 3. Проверка адекватности математической модели образования и удаления неметаллических включений из расплава

На основе полученной хорошей сходимости между результатами ФГА металла и расчетами по программе можно сделать вывод об адекватности разработанной математической модели.

Выводы. В результате исследования разработаны математическая модель процесса образования и удаления неметаллических включений заданного состава в ковше при продувке расплава инертным газом и программное обеспечение для определения времени удаления неметаллических включений. Проверка адекватности модели образования и удаления НВ была проведена при помощи сравнения данных модели с промышленными данными выплавки стали марки 13ХФА на ЛПК «ОМК-Сталь» по остаточному содержанию включений типа Al_2O_3 .

Разработанная математическая модель позволяет определить возможность зарождения простых оксидных включений и их количество, а также определить их остаточное содержание в металле.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24146 мк.

Список литературы

1. Mapelli C., Barella S., Gruttadauria A., Mombelli D. Prevision of inclusional content in structural steel // 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking 2012, Dresden, Germany, 2012. P. 1–9.
2. Seshadri V., Antônio da Silva C., Alves da Silva I. A physical modelling study of inclusion removal in tundish using inert gas curtain // *Tecnol. Metal. Mater. Miner. São Paulo*. V. 9. № 1. 2012. P. 22–29.
3. Zhang L., Thomas B.G., Wang X., Cai K. Evaluation and control of steel cleanliness – review. Dept of Mech. Engg. Beijing, China, 2002. P. 431–452.
4. Lifeng Zhang. Fluid flow and inclusion removal in molten steel continuous casting strands // Fifth International Conference on CFD in the Process Industries CSIRO. Melbourne, Australia, 13–15 December. 2006. P. 1–9.
5. Лясников В. Н., Колубаев А. В., Викарчук А. А. и др. Перспективные материалы: учебное пособие. ТГУ, 2013. Т. V. 422 с.
6. Pérez J. Inclusion Control Model in Ladle Metallurgy Furnace. McMaster University, Master's thesis. Ontario, 2012. P. 131.
7. 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. 117 с.
8. Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н. Микрофлотация: водоочистка, обогащение. М.: Химия, 1986. 112 с.
9. Рубинштейн Ю. Б., Мелик-Гайвазян В. И., Матвиенко Н. В. и др. Пенная сепарация и колонная флотация. М.: Наука, 1989. 304 с.
10. Чичкарев Е. А. Моделирование процессов коагуляции и удаления неметаллических включений при продувке расплава инертным газом. М.: Metallurgizdat, 2010. С. 67–71.
11. Wang L., Lee H. G. et al. A New Approach to Molten Steel Retining Using Fine Gas Bubbles // *ISIJ Int.* 36–1 (1996). P. 17–24.
12. Wang L. T., Zhang Q. Y. Mathematical Model For Removal of Inclusion in Molten Steel by Injecting Gas at Ladle Shroud // *ISIJ Int.* 45–8 (2005). P. 1138–1144.
13. Теребикина Д. О. Анализ и оптимизация внепечной обработки стали марки 13ХФА в условиях ОАО «ОМК-Сталь» ЛПК: дипломная работа. М.: НИТУ «МИСиС», 2014. 142 с.

Раздел 3

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ПЛАЗМЕННЫЙ ПОДОГРЕВ СТАЛИ В ПРОМЕЖУТОЧНОМ КОВШЕ УНРС

М. Х. Гаджиев, Д. И. Юсупов, А. С. Тюфтяев, Э. Е. Сон
(ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», г. Москва, Россия,
yusupovdi@ihed.ras.ru)

На сегодняшний день в большинстве стран мира доля стали, разливаемой на установках непрерывной разливки стали (УНРС), превышает 90÷95%, а более 90% всей выплавляемой стали подвергают прокатке. К основным задачам совершенствования этих технологий относится повышение качества непрерывнолитых заготовок [1–3]. Одной из проблем на УНРС является поддержание требуемой температуры в промежуточном ковше, что предопределяет необходимость выпуска из конвертора стали с повышенной температурой из-за остывания ее на различных звеньях технологического процесса производства от кислородного конвертора до промежуточного ковша. Излишний перегрев стали над ликвидусом ведет к развитию таких дефектов, как столбчатая структура слитка, центральная пористость и осевая ликвация, а также повышенная трещиноватость, что, в свою очередь, негативно влияет на выход годного металла [2, 3]. Промежуточные ковши изначально входили в систему непрерывной разливки стали, исполняя роль емкости для распределения металла по ручьям УНРС. Однако по мере эксплуатации ковшей и проведения исследований по поведению в них металла стало очевидным, что промежуточные ковши имеют функции, далеко выходящие за рамки первоначальных представлений [4].

Одним из наиболее эффективных методов снижения температуры разливаемой стали и ее стабилизации в процессе разливки на уровне 5÷10 °С над ликвидусом является применение плазменного подогрева стали в промежуточном ковше УНРС [5]. Схема подогрева приведена на рисунке 1. Разливка стали с применением промежуточного двухручьевого ковша с камерами для плазменного подогрева осуществляется следующим образом. С помощью механизмов перемещения плазмотроны 6 опускают через отверстия 14 в крышках 7 до необходимого положения их торцов над зеркалом металла 4. Оператор посредством компьютера производит запуск процесса нагрева, подает аргон, включает источники вспомогательных дуг. После замыкания рабочей дуги через расплав процесс подогрева проводят по параметрам, которые зависят от температуры и скорости разливки стали. Механизмами перемещения плазмотронов, расположенными на консолях, производят изменение их положения в соответствии с уровнем металла в промежуточном ковше. Металл 4, подаваемый из сталь-ковша через защитную трубу 3, попадает в приемный отсек 2 промковша 1. Через цилиндрические отверстия 8 в скиммерных перегородках 16, расположенных под углом к горизонтали, расплав из приемного отсека 2 поступает в камеры подогрева 5 в направлении столба дуги плазмотрона.

Для более эффективного тепловложения в расплав от столба дуги организовано перемешивание металла в камере подогрева и его постоянное течение под анодным (катодным) пятном на зеркале расплава установкой в центре камеры подогрева 5 отбойника 11, который увеличивает вертикальную составляющую скорости течения расплава, полученную от его прохождения через цилиндрические отверстия 8. Отверстия 8, расположенные под углом к горизонтали, и отбойник 11 обеспечивают направление основного потока металла к источнику тепла – столбу дуги генератора плазмы 6. После прохождения зоны нагрева металл поступает в разливочный отсек 15 через прямоугольное отверстие 9 в перегородке 17, откуда производят его разливку в кристаллизатор УНРС. Для полного опорожнения промковша при его замене предусмотрены отверстия 10 в отбойнике 11 и отверстие 12 в перегородке 17, через которые проходит незначительный расход металла при работе промковша в установившемся режиме. Через отверстие 18 в перегородке 17 сбрасывается избыток давления газа из камеры подогрева 19 в разливочный отсек 15. Замер температуры разливаемого металла производят с помощью системы непрерывного измерения температуры, термopара 13 которой погружается в расплав в разливочном отсеке [6].

Для установки плазменного подогрева стали в промковше УНРС был разработан эффективный мегаваттный двухузловой плазмотрон – генератор низкотемпературной плазмы (ГНП) аргона (рис. 2, 3), состоящий из катодного и анодного узлов с расширяющимися каналами газо-

разрядных трактов и относящийся к классу плазмотронов постоянного тока, с КПД $\approx 80\div 85\%$ и высоким ресурсом работы при силе тока до 4000 А [7].

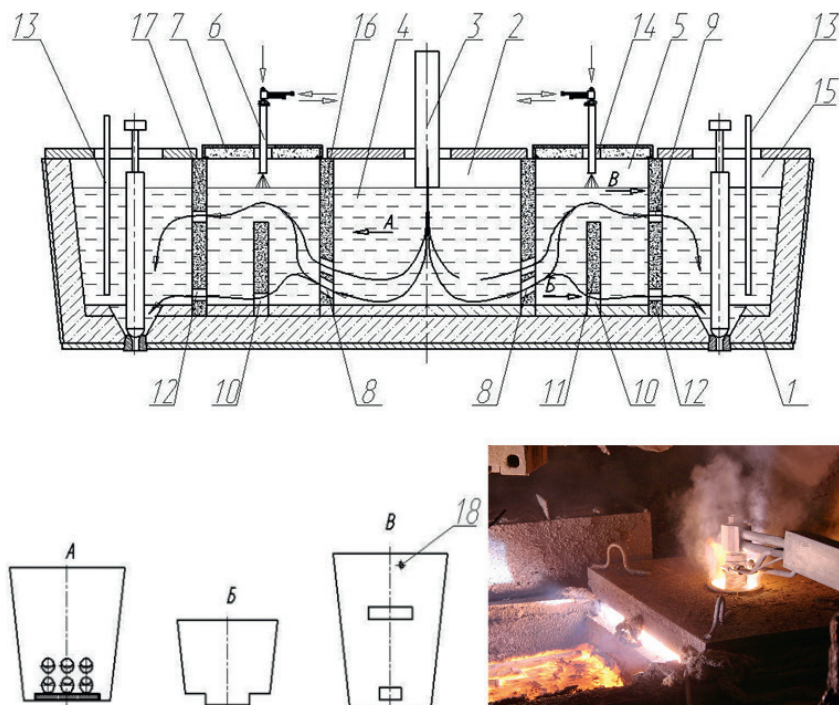


Рис. 1. Схема течения стали в промковше с камерами подогрева

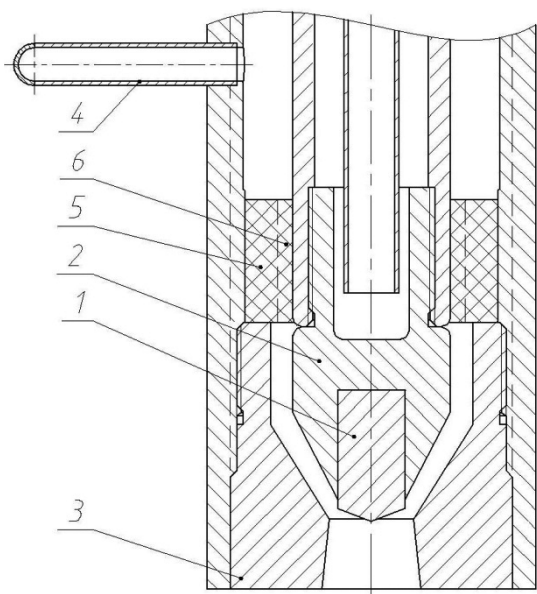


Рис. 2. Плазмотрон-катод

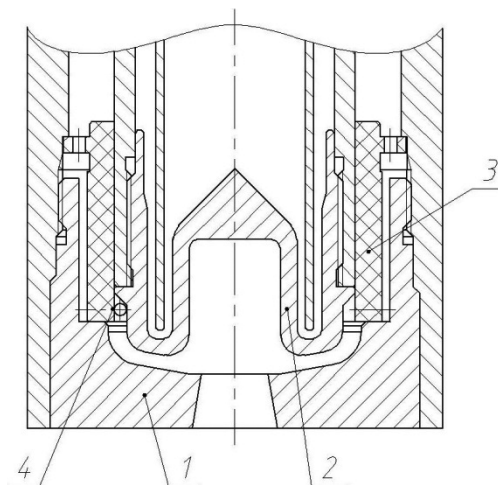


Рис. 3. Плазмотрон-анод

На рисунке 2 представлен плазмотрон-катод в разрезе. Катод представляет собой вольфрамовый наконечник 1 в водоохлаждаемой медной обойме 2. Сопло 3 имеет расширяющийся разрядный канал. Плазмообразующий газ подается через трубку 4 и проходит через изолятор 5, в котором выполнены продольные газовые каналы 6. На рисунке 3 представлен разрез плазмотрона-анода. Отличительной особенностью конструкции плазмотрона-анода является оригинальная форма анода из меди 2 и тангенциальное расположение газовых каналов 4 в изоляторе 3. Такое расположение газовых каналов в изоляторе обеспечивает интенсивное завихрение плазмообразующего газа, что позволяет вращать анодное пятно по внутренней поверхности электрода и тем самым уменьшить удельные тепловые потоки. Такая организация горения дуги в плазмотроне дает возможность повысить силу тока до 4000 А при сохранении требуемого ресурса работы устройства.

Оригинальная двухузловая конструкция ГНП, включающая катод, полый анод и сопла с расширяющимся каналом, которые стабилизируют горение дуги, обеспечивает повышенный ресурс ГНП и позволяет получить высокоэнтальпийный плазменный поток со среднемассовой температурой $10\,000 \div 17\,000$ К и концентрацией электронов в приосевой области плазмы до $9 \cdot 10^{16}$ см⁻³ при токе дуги $700 \div 1500$ А для расхода плазмообразующего газа 2 г/с на катоде и 3,5 г/с на аноде. При испытаниях было определено, что повышенный ресурс ГНП достигнут при расходе аргона до 20 г/с, силе тока до 4000 А и напряжении до 300 В (длина открытой части дуги 150 мм).

Применение в схеме установки анодного плазмотрона позволило отказаться от оснащения промковшей подовыми электродами и значительно снизить трудоемкость подготовительно-заключительных операций. Опытно-промышленные испытания плазменного подогрева стали в промковше, впервые проведенные в России в 2011 г. на УНРС № 4 ККЦ ОАО «ММК», подтвердили эффективность данной технологии для подогрева и стабилизации температуры разливаемой стали [6, 8]. Разлита серия опытных плавок с различным уровнем перегрева стали над ликвидусом – от 11 до 30 °С. Исследованиями [9] установлено положительное влияние снижения температуры перегрева стали при разливке на ее макроструктуру, удельную суммарную длину трещин и равномерность распределения сульфидных включений. Снижение степени перегрева стали при разливке повышает средний уровень показателей пластичности на 13–15% и ударную вязкость на 40–50%, а также приводит к уменьшению разброса этих величин как по ширине, так и по высоте сляба: относительного сужения – на 37%, относительного удлинения – на 33%, ударной вязкости – на 98% [9, 10].

При исследовании влияния температуры перегрева стали над ликвидусом при разливке на структуру и свойства после прокатки из различных зон темплетов были вырезаны образцы для их последующей прокатки. Из двух темплетов: 73141 (перегрев 22 °С) и 73146 (перегрев 11 °С) вырезали по два фрагмента: 1 – на $\frac{1}{4}$ от края сляба, 2 – в осевой зоне. Полученные фрагменты подвергли прокатке. После прокатки из листов вырезали образцы для механических испытаний. Исследования показывают, что временное сопротивление и предел текучести практически не изменяются. Наблюдается увеличение относительного удлинения δ_5 в осевой зоне сляба от 4 до 11% при снижении величины перегрева. Снижение перегрева с 22 до 11 °С приводит к снижению разброса по сечению значений относительного сужения в стали после прокатки на $2 \div 4\%$ и к уменьшению анизотропии вдоль и поперек прокатки относительного сужения на $2 \div 3,4\%$. При этом на образцах, вырезанных вдоль прокатки, отличие больше, поперек – меньше. Испытания на изгиб в соответствии с ГОСТ 14019 показали, что при уменьшении степени перегрева с 22 до 11 °С в направлении прокатки разброс по сечению сляба работы зарождения трещины A_3 снижается с 12 до 6%. При снижении степени перегрева над ликвидусом уменьшается разброс значений суммарной работы разрушения A_e по сечению сляба вдоль направления прокатки с 7 до 4%, в осевой зоне увеличивается среднее значение работы разрушения на 5,3%. Снижение перегрева приводит к повышению доли вязкой составляющей в изломе стали после прокатки образца с края сляба на $5 \div 10\%$, в осевой зоне поперек прокатки – на 25%. Исследования ударной вязкости КСУ в стали после прокатки показывают снижение анизотропии данного параметра вдоль и поперек прокатки на 25% в осевой зоне сляба и на 5% с краю сляба. Наибольшее влияние от снижения перегрева испытывает разрушающее напряжение σ_r на краю сляба, где оно возрастает на $8 \div 9\%$. Разброс по сечению критического коэффициента интенсивности напряжений в стали после прокатки снижается на $3 \div 5\%$. Переход к меньшему перегреву приводит к снижению в два раза разброса по сечению сляба значений напряжения общей текучести $\sigma_{от}$ вдоль направления прокатки. Существенные изменения испытывает критическое раскрытие трещины COD, в частности его разброс по сечению сляба. При указанном выше уменьшении перегрева разброс COD снижается на $23 \div 45\%$.

Таким образом, снижение перегрева стали над ликвидусом при разливке и стабилизация температуры разливаемой плазменным подогревом в промковше позволяют существенно повысить вязкие свойства непрерывнолитой заготовки, подвергнутой впоследствии прокатке.

Создана установка плазменного подогрева стали в промежуточном ковше УНРС, позволяющая в автоматическом режиме стабилизировать температуру стали при разливке с минимальным уровнем перегрева над ликвидусом, что способствует повышению вязких свойств стали. Исследования свойств стали, разлитой с разным перегревом над ликвидусом, после прокатки показали сохранение тенденции к снижению разброса значений механических свойств по сечению

с понижением перегрева стали при разливке. Снижение перегрева стали при разливке приводит к повышению количества вязкой составляющей в изломе деформированной стали как в осевой зоне, так и на $\frac{1}{4}$ от ширины сляба, особенно в направлении, перпендикулярном направлению прокатки, до 25%.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 20-08-00224а.

Список литературы

1. Афонин С.З. Сталеплавильное производство России и конкурентоспособность металлопродукции // Тр. Седьмого конгресса сталеплавильщиков, Магнитогорск. М., 2003. С. 5–8.
2. Синельников В.А., Филиппов Г.А. Теория и практика мягкого обжатия при непрерывной разливке (I часть) // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2014. № 3. С. 11–17.
3. Синельников В.А., Филиппов Г.А. Теория и практика мягкого обжатия при непрерывной разливке (II часть) // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2014. № 4. С. 38–51.
4. Лякишев Н.П., Шалимов А.Г. Развитие технологии непрерывной разливки стали М.: ЭЛИЗ, 2002. С. 11.
5. 60 лет непрерывной разливки стали в России: сб. статей / под ред. С.В. Колпакова, Е.Х. Шахпазова. М.: Интерконтакт наука, 2007. 512 с.
6. Филиппов Г.А., Тюфтяев А.С., Гаджиев М.Х., Юсупов Д.И. Влияние стабилизации температуры стали в промежуточном ковше УНРС плазменным способом на механические свойства НЛЗ после прокатки // Металлург. 2016. № 3. С. 49–53.
7. Гаджиев М.Х., Исакаев Э.Х., Тюфтяев А.С., Юсупов Д.И., Саргсян М.А. Мегаваттный генератор низкотемпературной плазмы постоянного тока с расширяющимися каналами газоразрядного тракта // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 8. С. 10–16.
8. Пак Ю.А., Глухих М.В., Юсупов Д.И. и др. Применение плазменного подогрева металла в промежуточном ковше на примере технологии получения непрерывнолитых слябов на ОАО «ММК» // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. № 2. С. 21–25.
9. Исакаев Э.Х., Тюфтяев А.С., Филиппов Г.А., Юсупов Д.И. Исследования макроструктуры и механических свойств стали, разлитой с применением плазменного подогрева в промежуточном ковше МНЛЗ // Металлург. 2013. № 5. С. 69–74.
10. Исакаев Э.Х., Тюфтяев А.С., Филиппов Г.А., Юсупов Д.И. и др. Влияние перегрева при непрерывной разливке на структуру и свойства стали // Сталь. 2014. № 9. С. 24–37.

УДК 669.786

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПРИ АЗОТИРОВАНИИ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВЫМ ПЕРЕПЛАВОМ

М.Х. Гаджиев, М.В. Ильичев, А.С. Тюфтяев, Э.Е. Сон

(ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», г. Москва, Россия, takhach@mail.ru)

В последние годы повысились требования к механическим и коррозионным свойствам металлов. Одним из наиболее перспективных направлений создания высокопрочных, коррозионно-стойких высоколегированных сталей является легирование азотом, который оказывает благотворное влияние на свойства и структуру аустенитной и аустенито-ферритной стали, выступает в качестве стабилизатора аустенита, повышает механические характеристики этой стали: твердость, пределы текучести и прочности [1, 2]. Кроме того, азот является дешевой заменой никеля, обладает в 20 раз большей аустенитообразующей способностью и приводит к упрочнению стали без существенного изменения ее пластичности и коррозионной стойкости. Влияние азота на пластичность и прочность материала обусловлено формой его присутствия в стали. К примеру, влияние азота, находящегося в твердом растворе (в аустените), заключается в торможении дислокаций или в создании полей искажений, которые должны преодолевать дислокации при своем движении [3]. Эффект упрочнения азотом проявляется при его присутствии в атомарном виде

в твердом растворе или в составе карбонитридных фаз [4]. В связи с этим при создании новых азотосодержащих сталей и способов их производства важно учитывать особенности поведения азота при его взаимодействии с жидким расплавом, в процессе кристаллизации и фазовой перекристаллизации, которые и определяют эффективность легирования стали азотом. Из всех существующих способов получения азотистой стали (выплавка в сталеплавильных агрегатах при нормальном атмосферном давлении, плазменно-дуговой переплав, электрошлаковый переплав под давлением, плавка под давлением в индукционной печи [5, 6]) только использование азота в газовой фазе позволило получить сталь с более высоким и равномерным содержанием азота. Применение плазмы азота позволяет достаточно быстро получить требуемое содержание азота в сплаве за счет активного поглощения жидким металлом азота, находящегося в возбужденном и атомарном состоянии [7, 8].

Легирование стали 55X20Г9Н4 азотом при плазменно-дуговом переплаве (ПДП) проводили на экспериментальном стенде, представленном на рисунке 1 и подробно описанном в работе [8]. В качестве источника низкотемпературной плазмы использовали разработанный генератор низкотемпературной плазмы (ГНП) постоянного тока с прямой дугой и расширяющимся каналом сопла, где в качестве второго электрода выступает переплавляемый металл с КПД $\approx 90\%$ и высоким ресурсом работы при силе тока до 200 А [9]. На рисунке 2 приведена зависимость напряжения горения дуги от расстояния между ГНП и кристаллизатором для силы тока дуги 100 А. Видно, что оптимальным расстоянием устойчивого горения дуги является $60 \div 63$ мм при расходе плазмообразующего азота $\sim 0,23$ г/с. При этом график напряжения выходит на насыщение, а дальнейшее увеличение расстояния при данной силе тока приводит к неустойчивостям и срыву дуги. На рисунке 3 приведена вольтамперная характеристика (ВАХ) разработанного ГНП, из которой видно, что с увеличением силы тока в диапазоне $100 \div 200$ А происходит незначительное падение напряжения от 105 до 98 В, а увеличение тока не приводит к значительному изменению напряжения горения дуги, но уменьшает ресурс ГНП, поэтому оптимальное значение силы тока дуги при ПДП составляет $100 \div 110$ А.

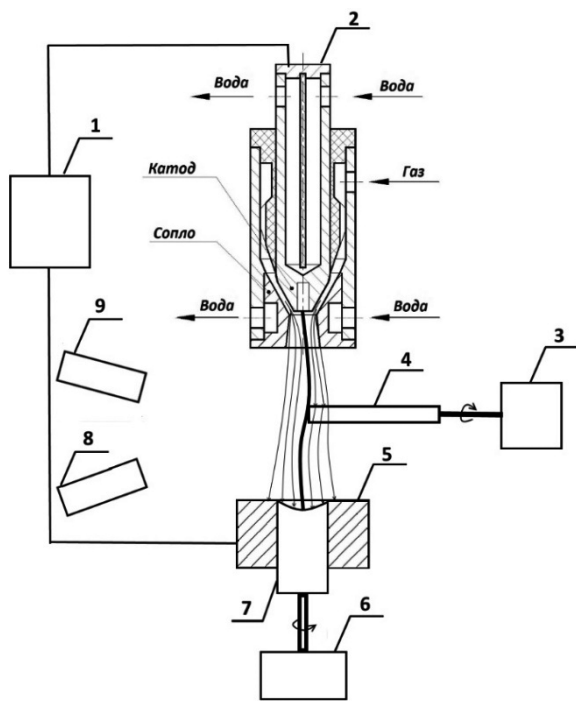


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда:

- 1 – источник питания; 2 – ГНП; 3 – механизм вращения образца; 4 – переплавляемый образец;
- 5 – водоохлаждаемый медный кристаллизатор;
- 6 – механизм возвратно-поступательного перемещения образца, 7 – переплавленный образец, 8 – спектрометр,
- 9 – скоростная видеокамера

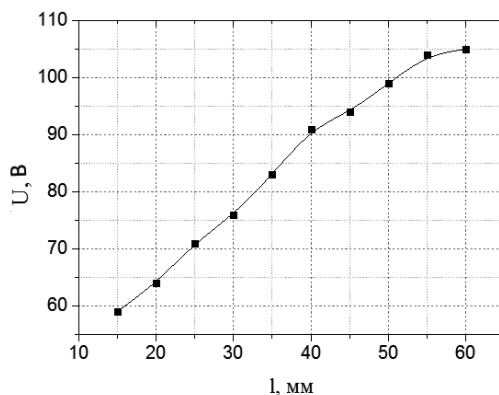


Рис. 2. Изменение напряжения горения дуги ГНП от расстояния до кристаллизатора

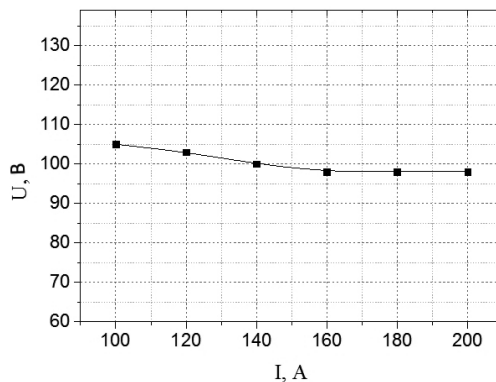


Рис. 3. ВАХ ГНП при расходе плазмообразующего газа 0,23 г/с

Для определения плазмохимического состава и параметров потока высокоэнтальпийной плазмы, а также температуры в зоне привязки дуги к расплаву применяли спектральные методы с использованием трехканального оптоволоконного спектрометра AvaSpec 2048 со спектральным разрешением $0,2 \div 0,5$ нм, который выполнял мониторинг излучения (с периодичностью $3 \div 4$ спектр/с) зоны привязки дуги к расплаву в спектральном диапазоне $240 \div 1000$ нм [8]. Исследования показали, что плазменный поток азота воздействует на расплав с температурой и концентрацией электронов $T_e \sim 0,6$ эВ (7000 К), $n_e \sim 10^{16}$ см⁻³ соответственно, при этом температура металла в зоне привязки дуги до ~ 2700 К.

Для сравнительного анализа проведен ПДП стали 55X20Г9Н4 плазмой аргона и азота, после чего определяли химический состав, выполняли металлографические исследования и механические испытания (ГОСТ 5639, ГОСТ 1497, ГОСТ 23.216-84, ГОСТ 9.912-89), результаты которых приведены в таблице. Также были проведены испытания на стойкость против питтинговой коррозии и износостойкость в условиях сухого трения.

Таблица

Химический состав и механические свойства стали 55X20Г9Н4 после ПДП

Газ	C, % масс.	Mn, % масс.	Cr, % масс.	Ni, % масс.	N, % масс.	O, % масс.
аргон	0,52	8,3	21,6	3,9	0,04	0,029
азот	0,53	8,5	21,7	3,8	0,22	0,040
	Временное сопротивление σ_p , Н/мм ²	Предел пропорциональности $\sigma_{пт}$, Н/мм ²	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	Отн. удлинение δ , %	Отн. сужение ψ , %	Твердость, HRB
аргон	689	384	395	5	9	79
азот	827	461	474	30	33	91
	Разруш. напряжение σ_p , Н/мм ²	Предел общей текучести $\sigma_{от}$, Н/мм ²	Стрела пластич. прогиба $f_{пл}$, мм	Работа зарождения трещины A_z , Дж/см ²	Работа распр. трещины A_p , Дж/см ²	Сумм. работа A_z , Дж/см ²
аргон	<u>1062–1087</u> 1075	<u>480–542</u> 511	<u>3,1–3,4</u> 3,3	<u>27,0–33,6</u> 30,3	<u>21,2–24,2</u> 22,7	<u>48,2–57,7</u> 53,0
азот	<u>1153–1331</u> 1242	<u>604–635</u> 620	<u>3,0–3,8</u> 3,4	<u>21,5–46,6</u> 34,0	<u>36,8–57,3</u> 47,0	<u>78,7–83,4</u> 81,1

Исследования физико-химических свойств стали после ПДП показали, что плазменный переплав практически не меняет химический состав по основным легирующим элементам, не повышает загрязненность стали кислородсодержащими неметаллическими включениями, но происходит увеличение содержания азота от 0,04 до 0,22%. Легирование азотом в процессе ПДП повышает прочностные показатели – временное сопротивление, пределы текучести и пропорциональности примерно на 20%, увеличивает пластичность – относительное удлинение и поперечное сужение в $4 \div 6$ раз, а также суммарную работу разрушения стали в 1,5 раза. Исследование микроструктуры литого металла показало (рис. 4), что оба образца имеют аустенитную структуру. Основным отличием является размер зерна: для переплава в азоте размер зерна соответствует номеру 7 по ГОСТ 5639 (средний размер примерно 30 мкм), а для переплава в аргоне зерно заметно крупнее 5–6 (средний размер примерно 50 мкм), а также имеет место выраженная разнотернистость. На рисунке 5 приведен внешний вид образцов после испытаний на растяжение. На рабочей поверхности образца, переплавленного в азоте, четко видны полосы скольжения, образовавшиеся в ходе деформации. Излом образца макровязкий и имеет овальную форму. Разрушение образца, переплавленного в аргоне, происходило по хрупкому механизму. Излом имеет форму, близкую к окружности, на рабочей поверхности нет выраженных полос скольжения.

В случае переплава в аргоне стойкость к коррозии была оценена 8 баллами по десятибалльной шкале коррозионной стойкости коррозионностойких сталей и сплавов по ГОСТ 13819, группа стойкости – «малостойкие». Переплав в азоте существенно повышает коррозионную стойкость. Скорость коррозии составляет 0,014 мм/год (4 балла), группа стойкости – «стойкие», при переплаве в аргоне скорость составляет 2,14 мм/год. Переплав в азоте повышает износостойкость стали в условиях сухого трения примерно на 20% (рис. 6). Так, на пути трения 1500 м после переплава в аргоне глубина износа образца составляет 318 мкм, а после переплава в азоте – 250 мкм.

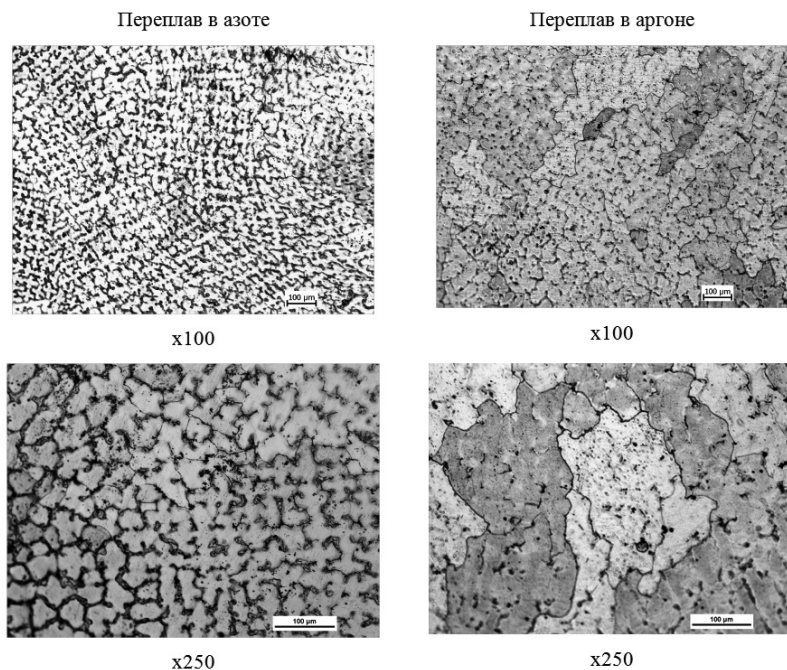


Рис. 4. Микроструктура металла образцов после ПДП в азоте и аргоне



Рис. 5. Образцы металла после ПДП

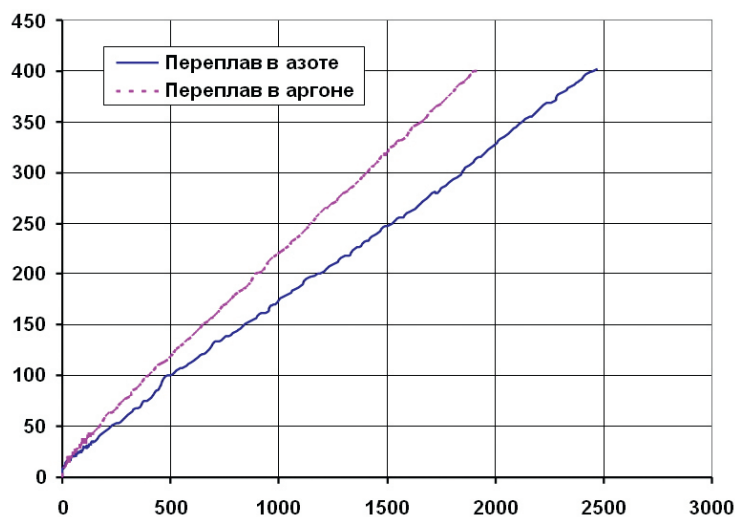


Рис. 6. Интенсивность износа в условиях сухого трения

Таким образом, разработан экспериментальный стенд для технологии плазменно-дугового переплава стали, подобран оптимальный режим работы (100÷110 А, расход азота ~0,23г/с, расстояние от сопла ГНП до расплава ~ 60÷63 мм), определены физико-химические свойства как самой плазменной среды (в приосевой зоне температура и концентрация электронов ~7000 К и 10^{16} см^{-3} соответственно, температура в зоне привязки дуги к расплаву ~2700 К), так и получаемого металла после переплава стали марки 55Х20Г9Н4, для которого установлено изменение уровня свойств: измельчение зерна, повышение прочности, пластичности, суммарной работы разрушения, износостойкости в условиях сухого трения и снижение скорости коррозии.

Полученные экспериментальные результаты и инженерные решения могут служить исходными данными для проектирования промышленных установок плазменно-дугового переплава металла.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 19-08-0100а.

Список литературы

1. Шлямнев А. П., Углов В. А., Филиппов Г. А. и др. Нержавеющие стали с азотом: структура, свойства, вопросы технологии производства // Черная металлургия: Бюл. НТИЭИ. 2013. № 2. С. 12–18.
2. Мурадян С. О. Структура и свойства литейной коррозионностойкой стали, легированной азотом: дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук: 05.16.01. М., 2015. 126 с.
3. Hanninen H. E. Application and performance of high nitrogen steels // High Nitrogen Steels. 2004. P. 371–379.
4. Рыкалин Н. Н., Углов А. А., Анищенко Л. М. Высокотемпературные технологические процессы. Теплофизические основы. М.: Наука, 1986. 172 с.
5. Лакомский В. И. Плазменно-дуговой переплав. Киев: Техника, 1974. 335 с.
6. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. М.: МИСиС, 1999. 408 с.
7. Ильичев М. В., Исакаев М.-Э. Х., Филиппов Г. А., Шматов П. Б. Влияние технологических параметров плазменной обработки на формирование структуры и свойств стали типа 60Г // Металлург. 2008. № 10. С. 59–62.
8. Тюфтяев А. С., Гаджиев М. Х., Ильичев М. В., Хромов М. А., Филиппов Г. А. Азотирование высоколегированной стали при плазменно-дуговом переплаве // Металлург. 2019. № 2. С. 37–41.
9. Гаджиев М. Х., Ильичев М. В., Тюфтяев А. С., Саргсян М. А. Генератор низкотемпературной плазмы с прямой дугой для плазменного переплава // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58. № 4. С. 584–589.

УДК 669

МОРФОЛОГИЯ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ 12X18H10T, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОЛОКИ

М. А. Каплан, А. А. Кирсанкин, Т. А. Калайда, А. Ю. Иванников, М. А. Смирнов, М. А. Севостьянов
(Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия,
mkaplan@imet.ac.ru)

Нержавеющая сталь широко известна своей устойчивостью к коррозии в атмосфере и агрессивных средах. В связи с увеличением спроса на изделия, изготовленные из нержавеющей стали методом порошковой металлургии, для различных областей применения, таких как аэрокосмическая, автомобильная, химическая и биомедицинская области, эти стали до сих пор вызывают большой интерес. Для получения сферических металлических порошков чаще всего используют следующие методы: газовая атомизация, плазменная атомизация, а также центробежная атомизация. В этих методах материал вольфрамового катода и медного анода или медного водоохлаждаемого тигля может попасть в распыляемый порошок [1]. В данной работе были изучены свойства сферических порошков из нержавеющей стали, полученные методом электродугового распыления металлической проволоки. Основным преимуществом этого метода является возможность получения порошка с низким содержанием примесей. Данный метод позволяет получать от 5 до 30 кг порошка в час. В работе исследован порошок, полученный из нержавеющей стали Fe – 18%, Cr – 10%, Ni – 1%, Ti (AISI 321 или 12X18H10T). Сферические порошки из нержавеющей стали используют для изготовления изделий сложной формы различными аддитивными методами, такими как селективное лазерное плавление, прямое металлическое лазерное спекание или электронно-лучевое плавление [2, 3]. Свойства конечного продукта определяются характеристиками металлического порошка и типом процесса 3D-печати [4, 5].

Целью данной работы является исследование морфологии порошка нержавеющей стали 12X18H10T, полученного методом электродугового распыления металлической проволоки.

Сферический порошок коррозионностойкой стали 12X18H10T был получен методом электродугового распыления металлической проволоки. Исследование морфологии порошка проводилось с использованием скандирующего Оже-спектрометра сверхвысокого разрешения JEOL JAMP-9500F. Для фиксации частиц использовали углеродную ленту. Изображения, представленные на рисунке, показывают, что большинство частиц имеют сферическую или почти сфериче-

скую форму. Однако на поверхности частиц имеются некоторые дефекты, такие как поры, кратеры и трещины. Кратеры на поверхности образовались из-за соударения частиц. Следует отметить, что в отличие от газовой атомизации на поверхности частиц нет спутников.

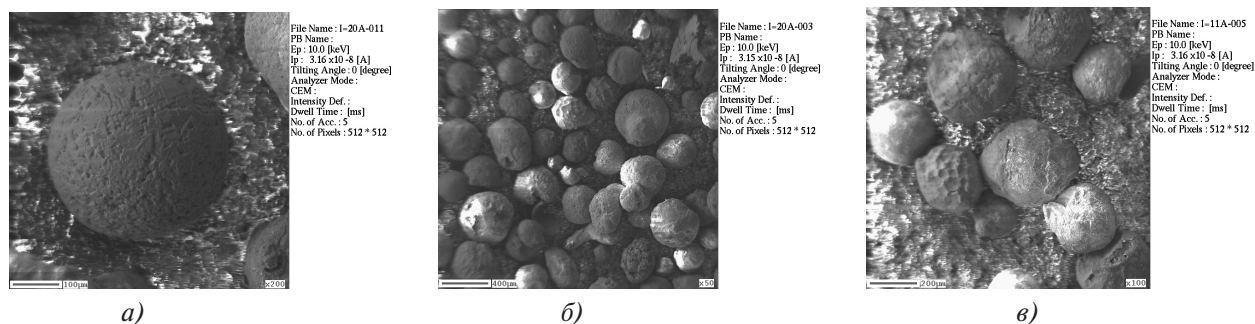


Рис. Морфология порошка стали 12X18H10Т при увеличении: 200 (а), 50 (б), 100 (в)

Вывод. Порошок, полученный в процессе электродугового распыления металлической проволоки 12X18H10Т, имеет сферическую форму.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90238.

Список литературы

1. Liu Y et al. Investigation into spatter behavior during selective laser melting of AISI 316L stainless steel powder // Materials & Design. 2019. 87. P. 797–806.
2. Kaplan M. A., Kirsankin A. A., Smirnov M. A., Kalaida T. A., Baranov E. E., Ustinova Yo. O., Sevostyanov M. A. Properties of spherical stainless steel powders // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 525, 012075.
3. Smirnov M. A., Kaplan M. A., Kirsankin A. A., Kalaida T. A., Nasakina E. O., Sevostyanov M. A. Investigation of the properties of heat-resistant spherical powders // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 525, 012076.
4. Smirnov M. A., Kaplan M. A., Sevostyanov M. A. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 347, 012033.
5. Каплан М.А., Смирнов М.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Свойства изделий из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом селективного лазерного плавления // Физика и химия обработки материалов. 2019. № 3. С. 46–57.

УДК 669.168

НОВЫЕ ФЛЮСЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ХРОМИТОВЫХ ОКАТЫШЕЙ

А. С. Ким¹, А. А. Акбердин¹, Р. Б. Султангазиев²

(1 – Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан, boron_213@mail.ru; 2 – Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан, sulrus83@mail.ru)

В условиях дефицита качественного кускового сырья для обеспечения надежной сырьевой базой ферросплавных заводов все более важное значение приобретает задача вовлечения в производство некондиционной по крупности мелочи хромитовых руд, количество которой достигает 50% и более от добытой руды. Однако вопросы окускования мелочи хромитовых руд Донского ГОКа до настоящего времени остаются актуальными.

Сложность окускования казахстанских руд обжиговыми методами вызвана их высокой температурой плавления (1500 °С и выше), обусловленной тугоплавкостью как рудной фазы (хромшпи-

нелида), так и вмещающей породы, представленной в основном серпентином ($3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$), переходящим при обжиге в форстерит $2\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, имеющей температуру плавления $\sim 1900^\circ\text{C}$. Химический состав минеральных составляющих хромитовых руд месторождения «40 лет Казахской ССР», которое в настоящее время является основной рудной базой ферросплавных заводов Казахстана, представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав минеральных составляющих хромитовых руд

Месторождение	Составляющие хромитовой руды	Содержание компонентов, % масс.						
		Cr_2O_3	MgO	FeO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
«40 лет Казахской ССР»	хромшпинелиды	61,90	14,70	14,20	8,60	0,50	—	1,71
		61,20	13,70	13,70	8,10	0,40	—	1,69
		61,40	13,70	14,00	8,10	0,70	—	1,69
		61,20	14,20	13,90	8,25	0,50	—	1,72
	цементирующие породы	—	36,00	4,30	2,20	—	37,00	16,40
		—	37,80	5,30	0,50	—	37,30	75,60
		—	36,10	3,80	—	—	37,10	—
		—	38,50	4,60	1,80	—	37,40	21,38

Спекание минеральных составляющих с получением прочного окускованного материала происходит при температуре $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ и выше. Однако увеличение температуры обжига окатышей или температуры в слое агломерации за счет повышения расхода топлива приводит к серьезным осложнениям при эксплуатации оборудования. По этой причине до настоящего времени не решены вопросы по выходу на проектную мощность на фабрике по производству хромитовых окатышей Донского ГОКа, работающей по технологии Оутокумпу, с температурой обжига 1400°C [1].

Более эффективным является снижение температуры плавления шихты и, соответственно, температуры процесса за счет ввода различных флюсующих добавок, имеющих низкую температуру плавления, а также способствующих образованию легкоплавких соединений при взаимодействии с компонентами рудной фазы. В качестве флюсов наибольшее распространение получили кремний- и алюминийсодержащие материалы [2, 3]. Выбор их оправдан тем, что эти компоненты используют в процессе выплавки феррохрома для регулирования шлакового режима. В итоге разубоживание шихты при окусковании по основному компоненту восполняется частично или полностью сокращением количества флюса при плавке.

Нами в качестве флюсов опробованы легкоплавкий турецкий колеманит ($t_{\text{пл.}} \sim 1004^\circ\text{C}$) и базальтовые горные породы, которые используют в основном как сырье для силикатной промышленности. Для сравнительного анализа взяты отсеvy кварцита, которые успешно применяют при агломерации хромитовой мелочи [4]. Химический состав компонентов шихты представлен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав компонентов шихты

Материал	Содержание, %						
	Cr_2O_3	$\text{Fe}_{\text{общ.}}$	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	B_2O_3
Мелочь хромитовой руды	51,60	9,60	7,15	7,75	0,03	18,72	—
Базальт	—	9,03	54,81	14,56	12,33	5,40	—
Отсевы кварцита	—	0,97	96,50	1,72	—	—	—
Колеманит природный	—	0,06	5,50	0,40	27,60	3,00	40,20
Колеманит прокаленный	—	0,07	6,80	0,50	34,50	3,25	50,25

Основанием для использования базальта в качестве связующих материалов являются результаты анализа его минерального состава, который показал, что практически все разновидности этих горных пород, согласно системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, в достаточной степени охватывает элементарный тетраэдр, включающий анортит ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) — диопсид ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) — энстатит ($\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) — SiO_2 , где имеется обширная область составов с температурой плавления $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ [5]. Предлагаемый в качестве кремнийсодержащего флюса базальт месторождения

«Дуберсай» Актюбинской области, состав которого показан в таблице 2, имеет температуру плавления ~1450 °С. Однако соотношение компонентов в нем таково, что в системе CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ при увеличении содержания MgO до 10% состав его попадает в область низкотемпературной эвтектики (CaO – 13–20%, SiO₂ – 55–60%, Al₂O₃ – 15–20%, MgO – 10–12%) с температурой плавления 1200–1300 °С. Развитию процесса спекания будет способствовать тесный контакт тонкоизмельченного флюса и хромитовой руды, вмещающая порода которой содержит 36–38% MgO, в ходе грануляции и, как следствие, раннее образование жидкой фазы. Немаловажным фактором является также близкое расположение месторождений базальта от потребителя. Для сравнения проведены эксперименты с использованием отсевов кварцита.

Лабораторные опыты по отработке технологических параметров и изучения влияния различных флюсов на качество хромитовых окатышей проведены с использованием хромитового концентрата крупностью 0–3 мм, который дробили до крупности по выходу по классу –0,074 мм около 79,5%. Флюсы измельчали до крупности по классу –0,074 мм около 90,5%. Химический состав материалов представлен в таблице 2.

Окомкование шихт проводили в лабораторном барабанном грануляторе диаметром 600 мм, длиной 200 мм. Скорость вращения барабана составляла 27 об/мин, что эквивалентно скорости вращения промышленного барабана диаметром 2,8 м, равной 12 об/мин.

Прочность сырых и сухих окатышей определяли на измерителе прочности типа «ИПГ-1», динамическую прочность – сбрасыванием сырых гранул на стальную плиту с высоты 300 мм. Обжиг окатышей производили монослоем в лабораторной трубчатой электропечи с карбокремниевыми нагревателями. Режим обжига окатышей: скорость нагрева 100 град/мин, охлаждения – 70 град/мин, температура обжига – 1300 °С, время выдержки – 20 мин. Прочность на сжатие обожженных окатышей определяли на разрывной машине типа Р-0,5. Показатели прочности определяли как среднее значение измерений 15 окатышей крупностью 12–14 мм.

В ходе лабораторных исследований проведены опыты по окомкованию, обжигу, оценке качества хромитовых окатышей с различными флюсующими добавками.

Результаты экспериментов представлены в таблице 3. В опытах 1 и 2 представлены экспериментальные данные для базовой (№ 1) и промышленной (№ 2) шихт фабрики окомкования Донского ГОКа.

Таблица 3

Показатели качества окатышей из хромитового концентрата

№ опыта	Наименование материала	Кол-во, %	Сырые окатыши			R _{сух.} , кг/ок.	R _{обож.} (1300 °С), кг/ок.
			W, %	R, кг/ок.	n, раз		
1	Концентрат, бентонит	99,4 0,6	9,74	0,98	7	3,51	115
2	Концентрат, бентонит, коксик	96,9 0,6 2,5	9,80	0,86	6	3,43	132
3	Концентрат, колеманит	99,5 0,5	9,60	0,85	4	3,20	110
4	Концентрат, колеманит	99,0 1,0	9,70	0,88	5	3,30	105
5	Концентрат, колеманит	97,0 3,0	9,80	0,95	6	3,40	36
6	Концентрат, колеманит обожженный (500 °С)	99,5 0,5	9,60	0,98	4	3,25	161
7	Концентрат, колеманит обожженный	99,0 1,0	9,40	1,12	5	3,40	222
8	Концентрат, базальт	97,5 2,5	9,60	0,85	6	3,41	180
9	Концентрат, базальт	95,0 5,0	9,50	0,90	6	3,31	175
10	Концентрат, кварцит	90,0 10,0	9,60	0,78	6	3,31	130

Выбранная температура обжига (1300 °С) соответствует максимально допустимой температуре стандартного обжигового оборудования, используемого на промышленных предприятиях Казахстана. При температуре обжига 1300 °С прочность на раздавливание базовой шихты при добавке 2,5% коксика выросла с 115 до 132 кг на окатыш, оставаясь при этом ниже требований ТУ (≥ 150 кг/ок.). Использование в качестве добавки природного колеманита привело к отрицательным результатам из-за растрескивания окатышей при обжиге. Этот эффект вызван интенсивным разложением колеманита при удалении гидратной влаги. Процесс протекает в интервале температур 300–550 °С.

При добавке 0,5% и 1,0% природного колеманита прочность хромитовых окатышей на уровне базовых. С увеличением количества природного колеманита в шихте (до 3%, опыт 5) прочность обожженных окатышей упала до 36 кг на окатыш. Трещиноватость у окатышей в базовом опыте (опыты 1 и 2) отсутствовала, а при добавке 3% природного колеманита трещиноватость составила 100%. Результаты лабораторных испытаний показали, что использование природного колеманита для улучшения качества обожженных окатышей и снижения теплового уровня процесса обжига нецелесообразно.

С целью снижения эффекта растрескивания обожженных окатышей колеманит был прокален в муфельной печи при температуре 500 °С. Добавка в шихту 0,5 и 1,0% обожженного колеманита не привела к изменению прочности влажных и сухих, но существенно увеличила прочность обожженных окатышей. Уже при добавке 0,5% обожженного колеманита, при температуре спекания шихты 1300 °С, что на 100 °С ниже производственных, обеспечены прочностные характеристики в 163 кг на окатыш, что соответствует заводским техническим условиям (≥ 150 кг). При увеличении содержания борсодержащего флюса до 1,0% прочность обожженных окатышей выросла до 222 кг на окатыш.

Положительные результаты по улучшению качества хромитовых окатышей получены при использовании в качестве упрочняющих флюсующих добавок базальтовых горных пород. Экспериментально показано, что добавка в шихту 2,5–5,0% базальта вместо бентонита и коксика (опыты 8 и 9), при температуре спекания 1300 °С обеспечивает выделение конечного продукта, представляющего собой полностью спеченный материал с прожилками жидкой фазы по всему объему. Прочность обожженных окатышей составила 175–182 кг на окатыш, что существенно выше ТУ.

В качестве упрочняющей добавки опробована мелочь кварцита, которую с успехом применяют в настоящее время при производстве хромитового агломерата на Аксуском заводе ферросплавов. Однако эффекта при окислительном обжиге хромитовых окатышей, близкого к агломерации, не достигнуто. При добавке 10% кварцита прочность обожженных окатышей при 1300 °С составила 130 кг/ок. Это, видимо, связано с недостаточным развитием обменных реакций с образованием низкотемпературной фазы фаялита ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $t_{\text{пл}} - 1205$ °С) за счет диффузии двухвалентного железа из хромшпинелидов в шлаковую фазу [6]. Этот процесс не получает развития из-за окислительной среды при обжиге и, как следствие, окисления двухвалентного железа до трехвалентного.

Таким образом, полученные результаты лабораторных экспериментов свидетельствуют о том, что обожженный колеманит и базальтовые горные породы являются эффективными упрочняющими добавками. Введение в шихту производства хромитовых окатышей 0,5–1,0% обожженного колеманита и 2,5–5,0% базальтовых горных пород повышает показатели прочности на раздавливание до уровня, удовлетворяющего техническим условиям, при температуре 1300 °С, что на 100 °С ниже производственных. Снижение теплового уровня процесса обеспечит повышение стойкости обжигового оборудования, экономию природного газа, повышение производительности за счет снижения высоты постели, обеспечивающей защиту ленты от воздействия высокой температуры.

Список литературы

1. Логинов Н. М., Выходцев В. М., Утемисов Б. К. Окускование хромового сырья – решение нескольких проблем Донского ГОКа и Казхрома // Матер. конф. «Проблемы и пути устойчивого развития горнодобывающих отраслей промышленности». Хромтау, 2007. С. 680–685.
2. Заякин О. В., Гальперин А. П., Жучков В. И. Возможности переработки мелких хромовых руд в современных условиях // Вестник ПАУ. 2003. № 5. С. 80–82.
3. Максимов Ю. С., Федоренко Н. В., Паршина Р. Ф. Способ окускования мелкой хромитовой руды // Производство ферросплавов. Новокузнецк, 1986. С. 56–62.

4. Ким А. С. Особенности агломерации хромитовых руд // Труды университета. 2008. № 3. С. 19–23.
5. Пашенко А. А., Мясников А. А., Мясникова Е. А. и др. Физическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1986. 368 с.
6. Горюх А. В., Русаков Л. Н. Петрографический анализ процессов в металлургии. М.: Металлургия, 1973. 288 с.

УДК 669.168:541.12

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ BaO – V₂O₃ – C

А. А. Акбердин¹, А. С. Ким¹, Р. Б. Султангазиев²

(1 – Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан, boron_213@mail.ru; 2 – Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан, sulrus83@mail.ru)

Научное обоснование технологического процесса является залогом успешной его реализации на практике. Распространенный способ его изучения по отдельным химическим реакциям представляется недостаточно корректным. В исследовательской практике для таких целей рекомендуется применять полный термодинамический анализ, когда удается учесть взаимодействие практически всех участников процесса, находящихся в твердом, жидком и газообразном состояниях в широком диапазоне температур и давлений [1]. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем получило широкое распространение в научных исследованиях. Например, в Институте металлургии УрО РАН с использованием комплекса «АСТРА» были разработаны научные основы технологии производства сплава Fe-Si-Al [2], а также силикобария, внедренной на Ермаковском (ныне Аксуском) заводе ферросплавов [3, 4]. В последнем случае этого удалось добиться, в частности, изучением процессов фазообразования в тройной системе BaO – SiO₂ – C. Было показано, что низкий порог растворимости бария в железе можно преодолеть формированием в этой системе силицида бария, являющегося продуктом взаимодействия оксида бария с карбидом кремния по реакции:



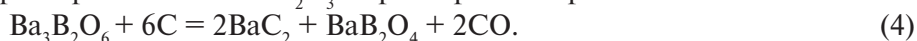
Таким образом, благодаря сугубо теоретическим исследованиям удалось создать новый ферросплав и организовать его промышленное производство. Заметим, что на начальном этапе [3] участие железа при анализе не рассматривали.

Кремний является аналогом бора, и поэтому в настоящей работе предположили возможность образования из бария и бора растворимого в железе соединения и получения борбариевого ферросплава. Для выяснения этого методами термодинамического моделирования (ТДМ) с использованием программного комплекса «ТЕРРА» [5], являющегося модернизированной версией программы «АСТРА», выполнили анализ химических превращений в системе BaO – V₂O₃ – C.

Результаты исследований и их анализ. На рисунках 1 и 2 приведены результаты оценки фазообразования при карботермическом восстановлении шихты с высоким (90%) и пониженным (35%) содержанием оксида бария. Расход углерода задавали ориентировочно в соответствии со стехиометрией реакций:



Как следует из представленных данных (рис. 1), взаимодействие имеющегося в рабочем теле оксида бария с углеродом приводит к появлению при 1500 К дикарбида бария, как следствие реакции (2). Нарращиванию его количества в продуктах термообработки способствует взаимодействие углерода с продуктом реагирования BaO и V₂O₃ – ортоборатом бария:



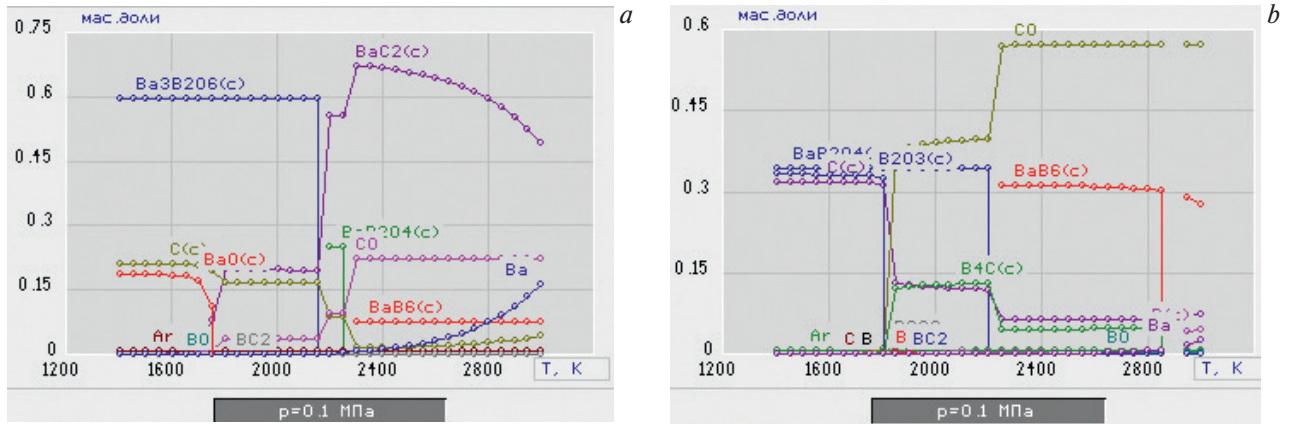
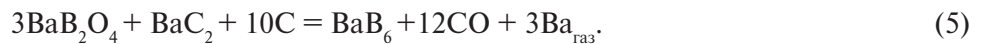


Рис. 1. Результаты ТДМ нагрева смесей 90% BaO – 10% V₂O₃ – C (a) и 35% BaO – 65% V₂O₃ – C (b)

Это взаимодействие происходит при повышенных температурах (2200 К) из-за низкой активности указанных оксидов в Ba₃V₂O₆ [6]. Образовавшийся по реакции (4) метаборат BaV₂O₄ является источником нового в этой системе соединения – гексабората бария BaV₆. Можно предположить, что образуется он с участием в качестве восстановителя дикарида бария и углерода по реакции:



Термообработка рабочего тела с низким содержанием оксида бария и высоким – оксида бора (35% BaO и 65% V₂O₃) имеет свои особенности. Наличие свободного V₂O₃ приводит к образованию карбида бора по реакции (2). По достижении температуры 2200 К отмечено присутствие BaV₆ при одновременном падении долей карбида бора и углерода, что может быть результатом протекания реакции:



Таким образом, при взаимодействии смеси BaO и V₂O₃ с углеродом можно ожидать появления в продуктах таких фаз, как BaV₆, BaC₂ и B₄C, сочетание и количество которых меняется в зависимости от отношения исходных оксидов в рабочем теле (смеси).

Для уточнения последнего при расчетах применили метод математического планирования эксперимента [7–9], поскольку термодинамическое моделирование является также экспериментом, но только численным [10]. Как и в предыдущих расчетах, количество вводимого углерода установили в соответствии со стехиометрией реакций (2) и (3). Перечень факторов и их уровней показан в таблице 1. В качестве варьируемых факторов выбраны количества BaO и V₂O₃, а также температура, которые меняли на пяти уровнях. Тесноту связи между изучаемыми параметрами оценивали по коэффициенту детерминации (R²).

Результатами этих расчетов является фазовый состав образующихся продуктов. По молекулярным массам составляющих фазовый состав пересчитали на элементный. На рисунке 2 показано влияние выбранных факторов на содержание Ba и V в конденсированной фазе. Повышение температуры способствует увеличению количества восстановленных Ba и V. По этому параметру существует предел, за которым начинается снижение содержания этих элементов. Найденная решением аппроксимирующего уравнения (табл. 2) температурная граница, например, для бария, оценена в 2450 К. За ее пределами наблюдается интенсивное сокращение количества BaC₂ с появлением бария в газовой фазе и накоплением свободного углерода (рис. 1). Гексаборид бария устойчив, и некоторое снижение его количества имеет место лишь при температурах более 2800 К.

Таблица 1

Факторы и их уровни

Факторы		Уровни факторов				
		1	2	3	4	5
x ₁	Температура, К	2073	2193	2313	2433	2553
x ₂	Расход V ₂ O ₃ , г	10	25	40	55	70
x ₃	Расход BaO, г	90	75	60	45	30
x ₄	Вакантный фактор	1	2	3	4	5

Аппроксимирующие уравнения

Фактор	Уравнения	R^2
$T(x_1)$	$Ba = -0,608 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 + 0,403 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0,0881x + 63,61$ $B = -0,158 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,807 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,946$	0,944 0,889
$B_2O_3(x_2)$	$Ba = 0,617 \cdot 10^{-4} \cdot B_2O_3^2 - 0,781 \cdot 10^{-2} \cdot B_2O_3 + 0,481$ $B = -0,184 \cdot 10^{-4} \cdot B_2O_3^2 + 0,275 \cdot 10^{-2} \cdot B_2O_3 - 0,00144$	0,772 0,978
$BaO(x_3)$	$Ba = -0,442 \cdot 10^{-6} \cdot BaO^3 + 0,956 \cdot 10^{-4} \cdot BaO^2 - 0,577 \cdot 10^{-2} \cdot BaO + 0,385$ $B = 0,104 \cdot 10^{-4} \cdot BaO^2 - 0,199 \cdot 10^{-2} \cdot BaO + 0,148$	0,640 0,994

Повышение количества B_2O_3 в рабочем теле приводит к росту доли бора и падению бария в образованном продукте (рис. 2). При переходе к рабочему телу с повышенным количеством BaO имеет место обратная картина. Наблюдаемое можно объяснить трудностью восстановления бора и бария из образующихся боратов бария. При использовании чистого BaO карбид бария выявлен уже при 1550 К, в то время как начало восстановления его из BaB_2O_4 относится к 2200 К. Приведенные в таблице 2 уравнения позволяют определить количество исходных материалов для получения продукта с требуемым содержанием бария и бора.

Таким образом, выполнен полный термодинамический анализ химических превращений в системе $BaO - B_2O_3 - C$ в диапазоне температур 1400–3000 К. Найдено, что продуктами взаимодействия оксидов бария и бора с углеродом могут быть карбид и гексаборид бария, а также карбид бора. При термодинамическом моделировании применен метод математического планирования эксперимента.

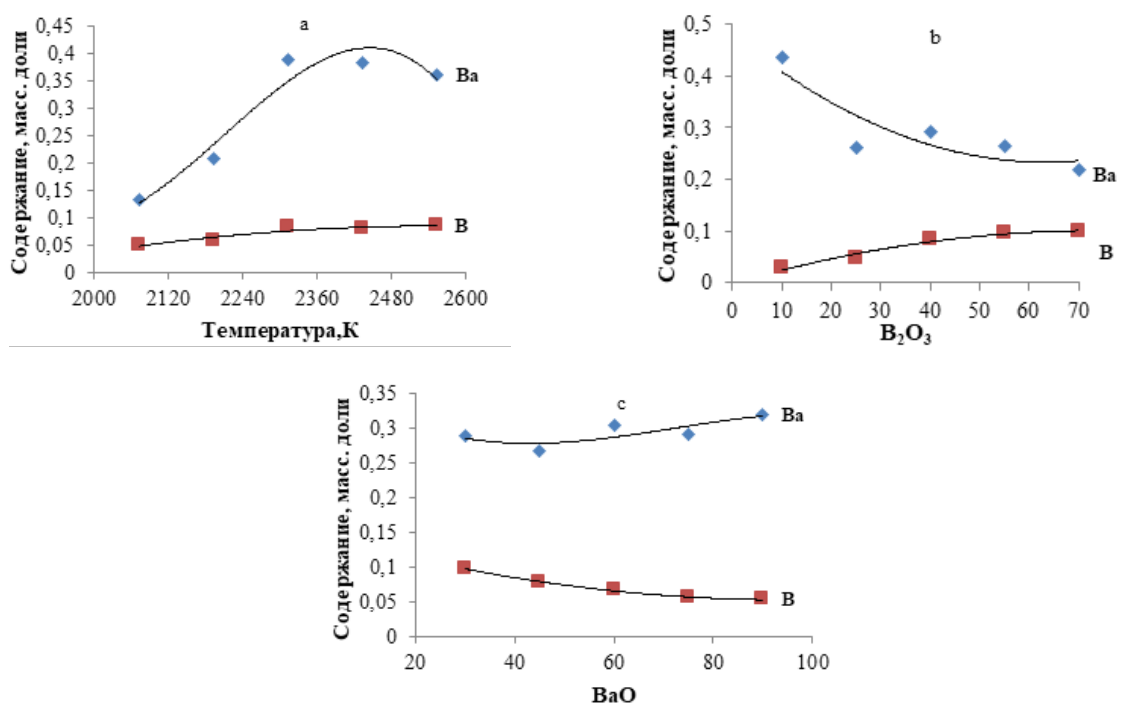


Рис. 2. Зависимость содержания бария и бора в конденсированной фазе от температуры (а), количества B_2O_3 (b) и BaO (c) в рабочем теле

Уравнения, связывающие количество образованных фаз с долями BaO и B_2O_3 и температуры, имеют высокие коэффициенты детерминации. Охвачен весь диапазон составов оксидной составляющей в соответствии с диаграммой состояния системы $BaO - B_2O_3$. Уравнения позволяют выбрать температурные и шихтовые условия для плавки сырья с получением требуемых составов конденсированных фаз. Полученные данные могут служить ориентиром для производства бор-бариевых ферросплавов и синтеза высокотемпературных материалов на основе BaB_6 , BaC_2 и B_4C .

Список литературы

1. Белов Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М.: Научный мир, 2002. 184 с.
2. Маршук Л. А., Жучков В. И., Шуняев К. Ю. и др. Термодинамическое моделирование процесса выплавки сплава Fe-Si-Al // Расплавы. 2003. № 6. С. 63–68.
3. Жучков В. И., Лукин С. В. Технология ферросплавов со щелочноземельными металлами. М.: Металлургия, 1990. 104 с.
4. Рябчиков И. В., Григорьев Ю. В. Термодинамический анализ процессов взаимодействия сульфатов магния и щелочноземельных металлов с углеродом // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XVII Международной конференции. Челябинск: ЮУрГУ, 2007. Ч. I. С. 61–65.
5. Трусов Б. Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Тр. симпозиума «Горение и плазмохимия». Алматы: Казак. университети, 2005. С. 52–57.
6. Лопатин С. И., Столярова В. Л., Тюрина Н. Г., Тюрина З. Г. Термодинамические свойства расплавов систем SrO – V_2O_3 и BaO – V_2O_3 // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 11. С. 1761–1767.
7. Протодьяконов М. М., Тедер Р. И. Методика рационального планирования эксперимента. М.: Наука, 1970. 76 с.
8. Малых А. Е., Данилова В. И. Об историческом процессе развития теории латинских квадратов и некоторых их приложениях // Вестник Пермского университета. 2010. Вып. 4. С. 95–104.
9. Беляев С. В., Малышев В. П. Пути развития вероятностно-детерминированного планирования эксперимента // Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние. Проблемы. Решения. Алматы, 2008. Т. 9. С. 599–633.
10. Akberdin A. A., Kim A. S., Sultangaziev R. B. Experiment Planning in the Simulation of Industrial Processes // Steel in Translation. 2018. Vol. 48, №. 9. P. 573–577.

УДК 669.162.12

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ АГЛОМЕРАТОВ

Е. А. Вязникова, А. Н. Дмитриев, Г. Ю. Витькина, Р. В. Алекторов, Л. А. Овчинникова
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, vjaznikova@mail.ru)

Основным сырьем при производстве чугуна является железорудный агломерат, который широко используют во всем мире [1]. От того, насколько качественный агломерат будет получен, зависит эффективность работы доменной печи. Основными структурными составляющими агломерата являются оксиды железа (в основном магнетит Fe_3O_4). Группой австралийских ученых были проведены лабораторные и опытные исследования химического состава, структуры и условий формирования для группы фаз SFCA (silico-ferrite of calcium and aluminum), которые считаются основными связующими фазами между магнетитом в железорудном агломерате [2–4], а также была проведена попытка систематизации фаз SFCA с помощью различных методов исследования.

На данный момент существует недостаток информации о фазе SFCA в литературе. Фаза имеет сложный химический состав, а условия ее образования в процессе агломерации не позволяют всесторонне подойти к изучению причин ее образования.

Изучено несколько видов соединений SFCA, как непосредственно SFCA с содержанием Fe_2O_3 в пределах 60–76 масс. %, так и с более высоким содержанием оксидов железа, например, SFCA-I и SFCA-II [5, 6]. Силикоферрит кальция и алюминия SFCA и SFCA-I образуются в процессе спекания железной руды. Они имеют сложные неупорядоченные кристаллические структуры и образуются в широком диапазоне химического состава. В работе [5] были измерены энтальпии образования из оксидов пяти различных соединений SFCA и одной фазы SFCA-I. Энтальпии образования из бинарных оксидов равны нулю для фаз SFCA и происходят с небольшим выделением тепла для SFCA-I, подтверждая, что эти фазы SFCA стабилизируются не энергией, а их конфигурационными энтропиями. Поэтому наличие различных количеств SFCA относительно бинарных оксидов в агломерате будет незначительно влиять на тепловой баланс в доменной печи.

Влияние основности (соотношение CaO/SiO_2) на диапазон температур, концентрацию и механизмы формирования фаз SFCA и SFCA-I исследовано в работе [3]. Методика основана на рентгенофазовом анализе. Увеличение основности значительно увеличило термический диапазон SFCA-I от 1090 °C до 1260 °C для агломерата с основностью 2,48, от 1066 °C до 1262 °C – с основностью 3,96 и от 1050 °C до 1320 °C при основности 4,94. Увеличение основности также повлияло на количество образовавшегося SFCA-I: с 18 вес. % при основности 2,48 до 25 вес. % для 4,94. Следовательно, более высокая основность агломерата повышает количество SFCA-I, которое считается более желательным для двух рассматриваемых фаз. Основность не оказала существенного влияния на механизм формирования SFCA-I. Это, однако, повлияло на механизм образования SFCA, причем разложение SFCA-I совпало с образованием значительного количества дополнительного SFCA в агломератах с основностью 2,48 и 3,96.

Более глубокое понимание морфологии образования фаз SFCA в железорудном агломерате будет основой для получения высококачественного продукта. Представляет интерес изучить взаимосвязь между различными фазами SFCA и металлургическими характеристиками агломерата, такими как восстановимость, прочность при восстановлении, температуры начала и конца размягчения.

В данной работе были определены металлургические характеристики агломератов с различной основностью CaO/SiO_2 : 0,98; 1,3; 2,1 и 2,4. Химический состав исследуемых агломератов представлен в таблице.

Таблица

Химический состав агломератов

№ п/п	Fe _{общ}	FeO	CaO	SiO ₂	Основность
1	54,81	15,77	9,05	9,25	0,98
2	53,35	15,41	11,62	8,91	1,30
3	54,97	8,80	9,81	4,58	2,10
4	53,82	10,27	11,99	4,78	2,40

Проведены дифракционные исследования с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении на воздухе в диапазоне углов 2θ от 5 до 85°. При расшифровке фазового состава использована кристаллографическая база данных PDF-2.

Металлургические характеристики агломератов – восстановимость, прочность при восстановлении, интервал размягчения – определены согласно ГОСТ 17212-84, ISO 13930, ГОСТ 26517-85 [7].

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1), агломерат имеет следующий состав: основной фазой является магнетит (Fe_3O_4), он занимает от 52 до 85%, гематит (Fe_2O_3) – от 7 до 35%, сложный силикоферрит кальция и алюминия ($\text{Ca}_{2,3}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{1,5}\text{Fe}_{8,8}\text{Si}_{1,1}\text{O}_{20}$) – от 3 до 18% и немного второстепенных фаз, таких как акерманит алюминиевый ($\text{Ca}_2(\text{Al}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})(\text{Al}_{0,25}\text{Si}_{1,75})\text{O}_7$) и фаялит (Fe_2SiO_4), которые суммарно занимают не более 2% объема фаз.

Результаты расчета по интенсивности пиков на дифрактограмме показали, что доля фазы SFCA возрастает с увеличением основности агломерата (рис. 2), что подтверждает результаты, изложенные в работе [3].

Исследование показало, что характеры зависимости металлургических характеристик агломератов от двух разных факторов, основности и количества фазы SFCA в агломератах, имеют схожие тенденции (рис. 3). Стоит отметить, что доля мелочи менее 0,5 мм практически не зависит от изменения основности и наличия фазы SFCA.

Увеличение основности от 0,89 до 2,1 приводит к потере прочности, но при этом увеличивается восстановимость. При дальнейшем увеличении основности до 2,4 значение прочности агломерата начинает возрастать, но восстановимость при этом падает. Это изменение наблюдается при температуре 1220 °C, что, согласно работе [8], можно объяснить началом плавления фазы SCFA.

Таким образом, можно сделать вывод, что металлургические характеристики агломерата напрямую связаны с наличием в нем сложного силиката SCFA, что необходимо учитывать в агломерационном и доменном процессах. Ожидается, что результаты помогут производителям агломерата получить более качественный продукт с высокими металлургическими характеристиками.

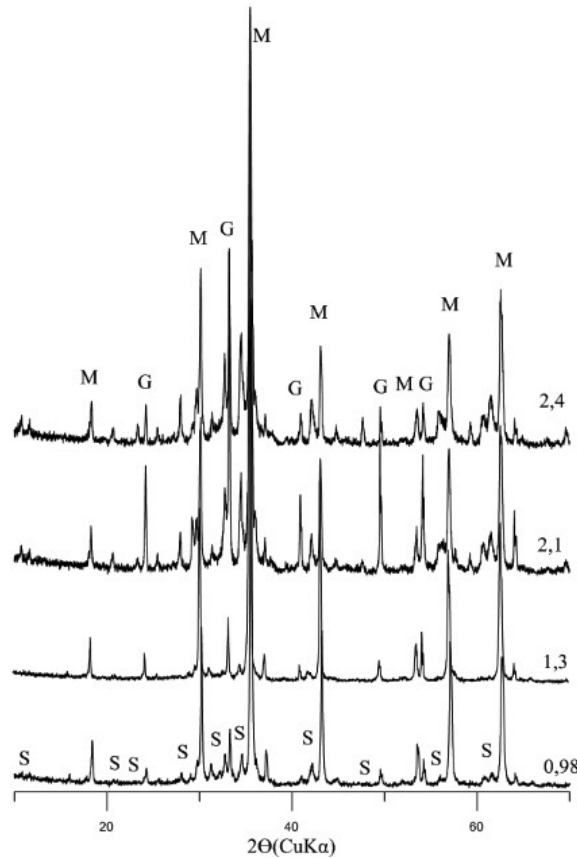


Рис. 1. Фазовый состав агломератов с основностью 0,98; 1,3; 2,1 и 2,4:
 $M - Fe_3O_4$; $G - Fe_2O_3$; $S - Ca_{2,3}Mg_{0,8}Al_{1,5}Fe_{8,8}Si_{1,1}O_{20}$

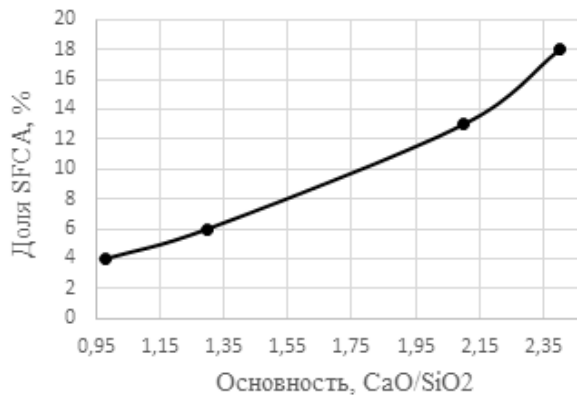


Рис. 2. Зависимость доли, занимаемой фазой SFCA, от основности агломерата

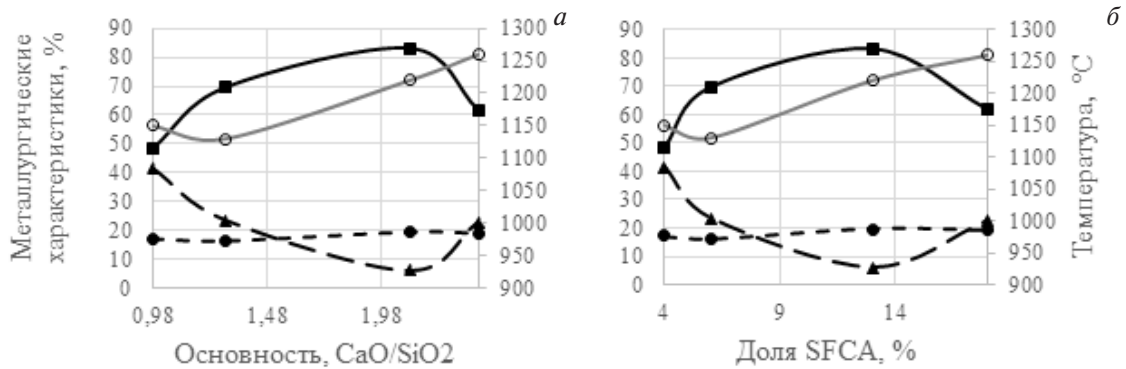


Рис. 3. Зависимость металлургических характеристик агломератов от основности (а) и доли фазы SFCA (б):
 ■ – восстановимость, ▲ – прочность LTD+6,3, • – истираемость LTD-0,5, ○ – температура начала размягчения

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24093 мк.

Список литературы

1. 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. Т. 58. № 3. С. 180–185.
2. Honeyands T., Manuel J., Matthews L. et al. Comparison of the mineralogy of iron ore sinters using a range of techniques // Minerals. 2019. 9 (6). P. 333–349.
3. Webster N. A. S., Pownceby M. I., Madsen I. C., et al. Fundamentals of silico-ferrite of calcium and aluminum (SFCA) and SFCA-I iron ore sinter bonding phase formation: effects of CaO: SiO₂ ratio // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. 2014. Vol. 45. № 6. P. 2097–2105.
4. Nicol S., Chen J., Pownceby M. I., Webster N. A. S. A review of the chemistry, structure and formation conditions of silico-ferrite of calcium and aluminum («SFCA») phases // ISIJ International. 2018. Vol. 58. № 12. P. 2157–2172.
5. Koryttseva A., Navrotsky A., Webster N. A. S., Pownceby M. I. Thermodynamic stability of SFCA (silico-ferrite of calcium and aluminum) and SFCA-I phases // Journal of the American Ceramic Society. 2017. Vol. 100. № 8. P. 3646–3651.
6. Mumme W. G., Gable R. W. Crystal structures of monoclinic variants of two SFCA structure-types containing significant Fe²⁺: crystal structure of monoclinic SFCA-II, Ca_{2.6}Fe_{8.0}³⁺Fe_{3.4}²⁺Al₄O₂₄; and proposed crystal structure of monoclinic SFCA-I, ideally, Ca₂Fe₈²⁺Fe₈³⁺Al₄O₂₈ // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen. 2018. Vol. 195. № 2. P. 89–100.
7. Dmitriev A. N., Vitkina G. Y., Chesnokov Y. 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. Vol. 602–604. P. 365–375.
8. Webster N. A. S., Pownceby M. I., Madsen I. C., Kimpton J. A. Silico-ferrite of calcium and aluminum (SFCA) iron ore sinter bonding phases: new insights into their formation during heating and cooling // Metallurgical and Materials Transactions B. 2012. Vol. 43. P. 1344–1357.

УДК 669.162.12:622.788.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ ТИТАНОМАГNETИТОВЫХ ОКАТЫШЕЙ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ

Р. В. Алекторов, А. Н. Дмитриев, Г. Ю. Витькина

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, prv-imet@mail.ru)

В России, как и во всем мире, постепенно вырабатывают чистые по примесям и богатые по железу рудные месторождения, практически не требующие обогащения. В связи с этим с каждым годом все чаще возрастает интерес к комплексным железным рудам. Руды обычно характеризуются пониженным содержанием железа, в то же время имеют в своем составе ряд важных элементов – ванадий, титан, хром, никель и др. В настоящее время рентабельность разработки комплексных руд приближается к чисто железорудным месторождениям, а попутное извлечение из комплексных руд ценных легирующих элементов делает разработку этих руд экономически выгодной. Основное промышленное значение имеет пока металлургическая переработка комплексных титаномагнетитовых руд как основного источника железа и ванадия.

В России освоена пирометаллургическая переработка титаномагнетитовых руд преимущественно с извлечением ванадия. Примером может служить успешная разработка Гусевогорского месторождения Качканарской группы ванадийсодержащих титаномагнетитовых руд со средним содержанием железа 16–18%. В связи с истощением запасов Гусевогорского месторождения и возросшим спросом на ванадий в настоящее время ввод в промышленную эксплуатацию собственно Качканарского месторождения является наиболее актуальной задачей.

В 2019 г. компания «ЕВРАЗ» приступила к реализации первого этапа инвестиционного проекта разработки собственно Качканарского месторождения титаномагнетитовых ванадийсодержащих руд. Промышленную добычу руды из нового карьера планируется начать в I квартале

2021 года. Проект включен в перечень инвестиционных, имеющих стратегическое значение для Свердловской области. Ожидается, что к 2024 г. добыча руды из карьера составит 13 млн т в год [1].

Применение разнообразного окучкованного железорудного сырья, в основном агломерата и окатышей, в доменном производстве обуславливает необходимость объективной оценки его металлургических характеристик. Основные требования к физическим свойствам – высокая механическая прочность, к физико-химическим свойствам – высокая восстановимость, к химическому составу – высокое содержание железа и минимальное вредных примесей (S, P, щелочи), стабильность состава. Эти требования вытекают из условий интенсификации технологического процесса и обеспечения требуемого качества продукции.

Соблюдение всех перечисленных требований на практике является не всегда выполнимым. Прежде всего это относится к двум основным характеристикам – восстановимости и прочности при восстановлении. Стремление к достижению максимального уровня одной из них неизбежно сопровождается снижением уровня другой. Так, для доменного процесса негативные последствия от снижения восстановимости железорудного сырья не идут в сравнение с последствиями от разрушения окатышей – выносом большого количества пыли, нарушением нормального хода печи, снижением производительности.

В Институте металлургии УрО РАН разработана методика оценки влияния показателей качества железорудного сырья на технико-экономические показатели доменной плавки [2, 3].

В статье приведены результаты исследований определения прочности железорудного сырья при низкотемпературном восстановлении – индекса LTD (Low Temperature Disintegration) в соответствии с международным стандартом ISO 13930 [4]. Сущность методики заключается в продувке пробы материала газообразным восстановителем во вращающемся барабане при определенных температурах и последующем рассеивании материала на классы крупности (+6,3; +3,15; +0,5; –0,5 мм). Состав восстановительного газа: CO – 20%; CO₂ – 20%; H₂ – 2%; N₂ – 58%. Температура нагрева – 500 °С.

В таблице 1 приведен химический состав обожженных лабораторных окатышей, полученных из титаномагнетитовых концентратов Гусевгорского месторождения (текущего производства и высокотитанистого – аналога концентрата собственно Качканарского месторождения). Окатыши получали на лабораторном окомкователе барабанного типа. Параметры окомкования: скорость вращения – 20 об/мин, угол наклона – 20°. В качестве связующего вещества использовали бентонит (0,7%). Обжиг окатышей проводили при температуре 1200 °С, скорость нагрева и охлаждения составляла 60 °С в минуту.

Сырые окатыши обладают свойствами, типичными для твердых материалов: определенной прочностью при сжимающих и ударных нагрузках, способностью сохранять форму, полученную в окомкователе. Удовлетворительные прочностные свойства и однородный гранулометрический состав сырых окатышей обеспечивают лучшие условия для получения высоких показателей обожженного продукта [5]. В лабораторных условиях были определены прочность на сжатие сырых, сухих и обожженных окатышей. Результаты приведены в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 1

Химический состав обожженных окатышей

Проба	Содержание, %								
	Fe _{общ.}	FeO	CaO	SiO ₂	V ₂ O ₅	TiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃
1	59,50	1,30	1,35	4,60	0,497	2,58	2,98	0,221	2,26
2	60,04	2,98	1,12	4,20	0,536	2,75	2,85	0,224	2,34
3	60,97	3,80	1,08	3,89	0,570	2,91	2,71	0,234	2,45
4	60,60	3,11	0,943	3,40	0,607	3,11	2,57	0,231	2,55
5	60,85	2,86	0,838	2,80	0,637	3,27	2,38	0,260	2,63
6	60,35	3,17	0,873	2,49	0,665	3,44	2,24	0,260	2,70

Прочность на сжатие сырых, сухих и обожженных окатышей

Прочность на сжатие	Проба					
	1	2	3	4	5	6
Сырые окатыши, Н	9,9	21,2	17,8	12,2	18,2	19,4
Сухие окатыши, Н	34,8	45,3	43,1	36,9	51,5	53,2
Обожженные окатыши, Н	1696,6	1755,4	1833,9	1833,9	2030,0	1990,8
Обожженные окатыши, кг/окатыш	173,0	179,0	187,0	187,0	207,0	203,0

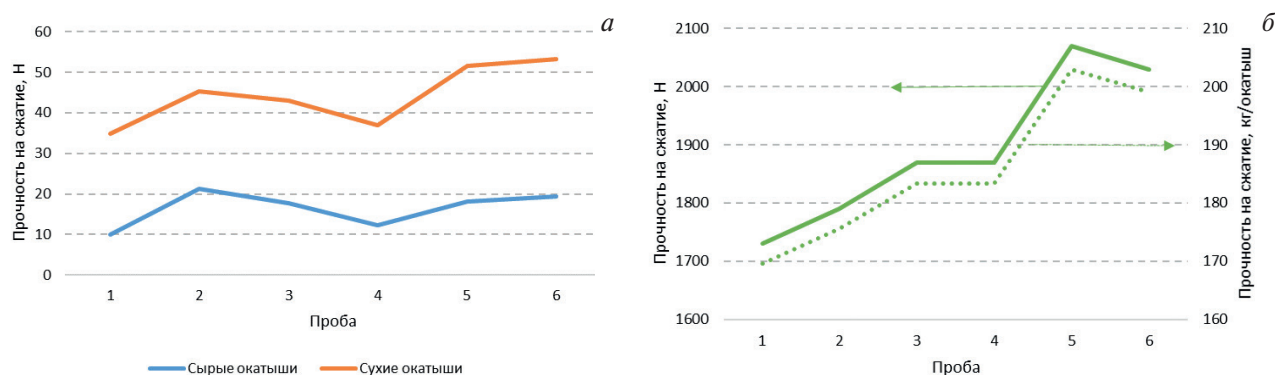


Рис. 1. Прочность на сжатие сырых и сухих (а), а также обожженных (б) окатышей

На рисунке 2 и в таблице 3 представлены результаты исследования индекса низкотемпературного разрушения титаномagnetитовых окатышей.

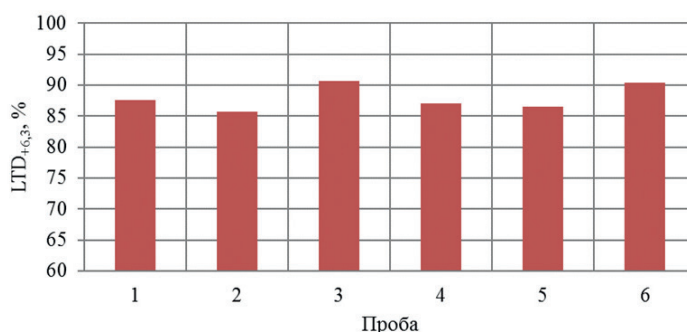


Рис. 2. Индекс низкотемпературного разрушения окатышей

С повышением содержания диоксида титана в окатышах их прочность при восстановлении практически не меняется (наблюдается незначительное увеличение). Значения прочности при восстановлении близки к рекомендуемым значениям для доменного процесса (90–95%). Отметим, что в работе [6] при изучении горячей прочности синтетических окатышей установлено, что при увеличении содержания TiO₂ (от 0,2 до 1,0%) их горячая прочность снижалась. Среди причин, определяющих поведение окатышей в процессе восстановления, основными являются объемные знакопеременные изменения в рудном зерне, наблюдающиеся при переходе гематита в магнетит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$) [7], фазовые и структурные превращения в связке, остаточные термические напряжения, возникающие в результате быстрого охлаждения при производстве окатышей, неоднородность структуры и состава по объему образца и др.

Большинство рекомендаций по совершенствованию качества окатышей связано с рациональным выбором состава шихты (связующих и флюсовых добавок) и оптимизации теплового режима при обжиге с целью обеспечения хорошего спекания рудных зерен и формирования прочных связей. От способности формирования прочных связей зависит возможность противостоять разрушению при восстановлении и компенсировать разбухание гематита.

К факторам, влияющим на поведение окатышей при восстановлении, можно отнести скорость нагрева до температуры обжига и структуру, определяющую скорость восстановления окатышей.

Чем выше удельная поверхность и средний размер пор, тем более вероятно протекание восстановления во всем объеме окатыша и тем выше скорость восстановления, ниже прочность и выше разрушаемость окатышей [8].

Таблица 3

Индекс низкотемпературного разрушения окатышей

Проба	Масса после восстановления, г	Класс крупности после опыта, мм				LTD, %		
		+6,3	+3,15	+0,5	-0,5	+6,3	-3,15	-0,5
1	479,2	419,6	23,2	7,1	29,3	87,56	7,59	6,11
2	483,8	414,9	32,1	7,5	29,3	85,76	7,61	6,06
3	485,4	440,4	19,5	1,6	23,9	90,72	5,25	4,92
4	475,3	413,9	8,9	22,7	29,8	87,08	11,05	6,27
5	486,5	420,8	33,5	2,4	29,8	86,49	6,62	6,13
6	483,1	436,5	22,5	7,3	16,8	90,35	4,98	3,47

Таким образом, необходимы разработка рекомендаций и реализация конкретных режимов обжига, обеспечивающих получение высокопрочных окатышей при минимальном снижении их восстановимости.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24093 мк.

Список литературы

1. Селиванов Д. А., Быстров И. Г. Результаты комплексной геолого-экономической оценки месторождений Качканарской группы // Разведка и охрана недр. 2015. № 3. С. 46–52.
2. 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.
3. Витькина Г. Ю. Исследование и совершенствование методики оценки влияния металлургических характеристик железорудного сырья и кокса на эффективность доменной плавки: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2012. 145 с.
4. ISO 13930-2015. Iron ores. Dynamic test for low-temperature reduction-disintegration. 9 с.
5. Тимофеева А. С., Никитченко Т. В., Федина В. В., Казарцев В. О. Влияние состава и характеристик шихтовых материалов на качество железорудных окатышей // Металлург. 2015. № 3. С. 37–39.
6. Волков Д. Н., Мамонов А. Л., Шатохин Д. А. и др. Использование полимерного связующего в агломерации // Наука – Образование – Производство: Опыт и перспективы развития: сб. матер. конф. Н. Тагил, 2018. С. 37–48.
7. Юсфин Ю. С., Пашков Н. Ф., Антоненко Л. К. и др. Интенсификация производства и улучшение качества окатышей. М.: Металлургия, 1994. 240 с.
8. Черная металлургия. Сырье и его подготовка к доменной плавке. Прочность окатышей при восстановлении [Электронный ресурс]. – URL: http://emchezgia.ru/syrye/20.2_Prochnost_okatyshyei_pri_vosstanovlenii.php (дата обращения: 01.04.2020).

УДК 669.046.552

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СТРУЙНО-ВАКУУМНОГО РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ

В. С. Гуляков

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, gvs49@mail.ru)

Перспективным направлением, при котором реализуются процессы рафинирования стали и в то же время отсутствуют некоторые отрицательные явления, например, повышение расхода огнеупоров, выделение в атмосферу опасных соединений, является струйно-вакуумное рафини-

рование (СВР), которое позволяет эффективно удалять [1] из стали не только газы и оксидные неметаллические включения (ОНВ), но и значительно снижать содержание серы [2–8].

Исследование проведено на среднеуглеродистых хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталях, выплавленных в дуговой электропечи.

Истечение струи стали в вакуум за счет турбулизации потока и резкого снижения растворимости газов сопровождается образованием пузырьков, которые формируют пену – своеобразную пузырьково-пленочную структуру (ППС) [6]. Толщина пленок в ППС между пузырьками достигает 0,07–0,14 мм, а удельная реакционная поверхность – 4–5 м²/кг [7]. При проведении эксперимента из приемной емкости (ковша) после снятия вакуума отобрана проба вспененной стали. На изломе закристаллизовавшейся пены (рис. 1) зафиксированы пленки стали толщиной около 0,10 мм. Размер пузырей был около 40 мм. Поверхность пленок местами покрыта шлаком [2].

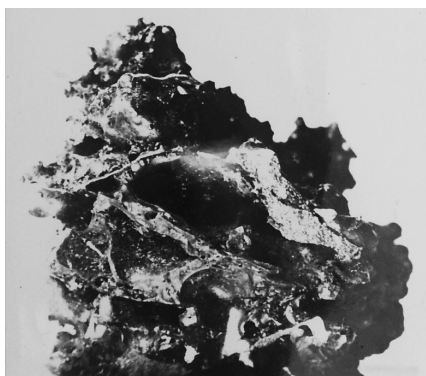


Рис. 1. Излом закристаллизованной стальной пены

Все НВ, попадающие на границу раздела, в том числе и сульфиды, переходят в шлаковую фазу [9]. Это объясняет факт присутствия в стали, подвергнутой СВР, включений, которые в основном не превышают 1,5–5 мкм [6, 8], так как вероятность попадания у более крупных ОНВ на поверхность раздела «сталь – газ» значительно больше.

При визуальном наблюдении большого количества промышленных экспериментов, проведенных по единой технологии, подвергнутых СВР, обращено внимание на гидродинамические факторы, а именно отмечено различие в поведении струи стали, истекающей в вакуум: вздутие (угол раскрытия) центральной зоны, количество окружающих центральную зону капель и количество образующейся в приемной емкости пены. Основные технологические параметры: температура стали при СВР, угол раскрытия струи при истечении ее в вакуум, а также содержание азота до и после обработки, – приведены в таблице.

Таблица

Угол раскрытия струи стали при входе в вакуум и содержание азота до и после СВР стали

Плавка №	Температура стали при СВР, °С	Содержание азота, %		Угол раскрытия струи, градус
		Исходное	Конечное	
1	1590	0,011	0,010	20
2	1660	0,008	0,004	150
3	1640	0,010	0,005	120
4	1645	0,012	0,006	130
5	1595	0,009	0,007	30
6	1598	0,010	0,008	35
7	1637	0,09	0,006	120
8	1628	0,010	0,006	120
9	1635	0,013	0,004	140
10	1622	0,011	0,005	130
11	1638	0,009	0,005	120
12	1606	0,007	0,006	30

Анализ визуальных наблюдений и сопоставление их с результатами рафинирования позволили условно разделить процесс СВР на два гидродинамических режима [3]. На рисунках 2 и 3 схематично представлена структура струи предлагаемых режимов истечения стали в вакуум.

Первый режим соответствует температуре стали на входе в вакуум, не превышающей 1580–1600 °С: угол раскрытия струи стали (α) при входе ее в вакуум не превышает 70°, центральная часть струи (В) окружена зоной (Б) – ППС, которая окружена зоной капель.

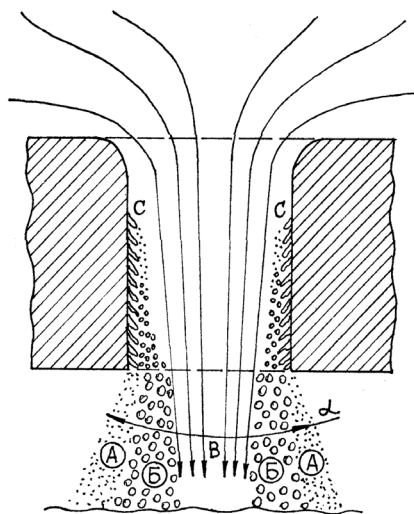


Рис. 2. Структура струи стали, истекающей в вакуум, при температуре не более 1600 °С:
А – капельная зона, *Б* – зона ППС, *В* – зона сплошного металла, *С* – зона зарождения газовых пузырьков,
 α – угол раскрытия струи

В процессе СВР толщина ППС в приемной емкости в этом случае не превышает 300 мм. Толщину пенного слоя косвенно определяли при понижении уровня металла в приемной емкости, снятии вакуума и разрушении пены. Пробы стали для определения содержания газов отбирали в кварцевую трубку, закаливали в воде и хранили в глицерине. Установлено, что водород в этом режиме удаляется до 2,5–4 ppm; азот – не более чем на 30 % отн. (20 % в среднем); размер ОНВ в зафиксированных пробах стали после СВР преимущественно составляет 1,5–5 мкм, максимальный – 20 мкм [6].

Другой режим наблюдали, когда температура стали в ковше после выпуска находится в пределах 1620–1640 °С: угол раскрытия струи стали (α) достигает 150°, центральная часть струи (Б) занимает по сечению основную часть. Толщина пенного слоя в приемной емкости достигает 500 мм (рис. 3).

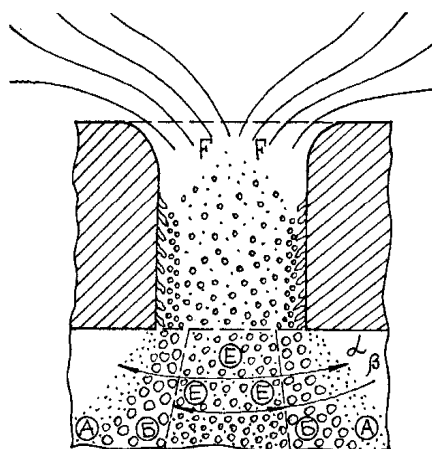


Рис. 3. Структура струи стали, истекающей в вакуум при температуре выше 1620 °С:
А – капельная зона, *Б* – зона ППС, *Е* – зона роста пузырьков более плотная, чем ППС, *Ф* – вход в сталеразливочный стакан, α – угол раскрытия струи, β – угол раскрытия центральной зоны струи

Второй режим истечения струи реализуется при температуре стали выше 1620 °С и представляет из себя ППС по всему сечению, которая образуется предположительно в результате эффекта кавитации, что и приводит к объемному образованию ППС и сильно развитой поверхности раздела «сталь – газ». Этот режим СВР характерен тем, что содержание водорода не превышает 2,5 ppm, азот удаляется на 70 % отн. (среднее – 50 %), размер ОНВ, зафиксированных в пробах стали, на 50 % составляет 1,5–5 мкм.

Отличительной характеристикой рафинирования (индикатором) является эффективность удаления азота. Первый режим – для стали с температурой 1550–1600 °С, условно турбулентный, характеризуется относительным удалением азота на 20 %. Второй режим – смешанный, для стали с температурой 1620–1660 °С, за счет эффекта кавитации по всему объему обеспечивает относительное удаление азота на 50–70 % (рис. 4).

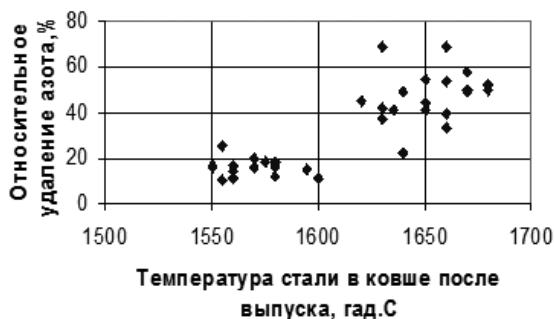


Рис. 4. Изменение относительного удаления азота при струйно-вакуумном рафинировании хромоникелевой и хромомолибденовой стали

Независимо от режима СВР удаление газов и ОНВ происходит благодаря образующейся в процессе вакуумной обработки ППС, которая многократно увеличивает поверхность раздела «сталь – газ» или «сталь – шлак», включения, попавшие на эту поверхность, удаляются из стали [7]. Таким образом, если серу или азот, находящиеся в расплаве жидкой стали, связать в сульфиды и нитриды, которые будут в виде включений, а затем эту сталь подвергнуть СВР, то эти включения перейдут в шлак, а концентрация этих элементов в металле понизится. Применение при СВР стали с исходным содержанием серы, равным 0,02 %, и обработанной РЗМ, позволило достичь десульфурации 70 % без использования специальных шлакообразующих материалов [2]. При введении в сталь бора как нитридообразующего элемента перед СВР позволит получить сталь со сверхнизким содержанием азота, как было получено при интенсивной продувке ее в ковше аргоном – 0,001–0,004 % [10], но для этого требуется провести дополнительные эксперименты.

Выводы. Предположено, что существует два режима струйно-вакуумного рафинирования: «турбулентный» – реализуемый при температуре стали в ковше после выпуска не более 1600 °С и «смешанный» – реализуемый при температуре стали в ковше после выпуска более 1620 °С.

При струйном вакуумировании вне зависимости от режима в струе стали образуется пузырьково-пленочная структура, обеспечивающая рафинирование, она находится на поверхности металла и разрушается после снятия вакуума.

Для реализации «смешанного» режима СВР требуется дополнительный нагрев стали, что приводит к повышению материальных затрат. Этот режим более интенсивен – обеспечивает удаление азота на 70 % отн., конечное содержание водорода – не более 2,5 ppm, средний размер ОНВ в стали после обработки – 1,5–5,0 мкм, против «турбулентного», где азот удаляется не более чем на 20 %, а конечное содержание водорода находится в пределах 2,5–4,0 ppm, размер ОНВ (до 50 %) составляет 1,5–5 мкм, максимальный – 20 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 19-08-00825 А.

Список литературы

1. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. М.: Наука, 1973. 310 с.

2. Смирнов Л. А., Гуляков В. С., Вусихис А. С., Кудинов Д. З. Интенсификация вакуумного рафинирования стали при использовании РЗМ // Сб. тр. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». 2015. С. 206–210.
3. Гуляков В. С., Вусихис А. С., Кудинов Д. З. Температура стали – определяющий фактор ее струйно-вакуумного рафинирования // Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья: сб. тр. 2015. С. 273–276.
4. Гуляков В. С., Вусихис А. С., Кудинов Д. З. Методика изучения поведения кислорода и оксидных неметаллических включений в жидкой стали при ее вакуумной обработке // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 7–1. С. 37–39.
5. Гуляков В. С., Вусихис А. С., Кудинов Д. З. Уточнение механизма рафинирования стали при струйном вакуумировании // Металлург. 2013. № 5. С. 66–68.
6. Гуляков В. С., Вусихис А. С., Кудинов Д. З. Оценка количества оксидных включений и кислорода в процессе струйно-вакуумного рафинирования стали // Сталь. 2012. № 11. С. 28–30.
7. Смирнов А. Н., Ефимова В. Г., Кравченко А. В., Письмарев К. Е. Удаление неметаллических включений из стали в проковше при ее продувке аргоном через пористые блоки // Наукові праці Донецького національного технічного університету «Металургія». 2010. № 12 (177). С. 108–114.
8. Гуляков В. С., Вусихис В. С., Кудинов Д. З. Изучение механизма удаления кислорода при вакуумном рафинировании стали // Сб. тр. XII Конгресса сталеплавателей. 2013. С. 221–222.
9. Хлынов В. В., Горновой В. А., Есин О. А. Кинетика перехода неметаллических частиц через границу металл-газ // Известия вузов. Черная металлургия. 1970. № 5. С. 39.
10. Прусов Э. В., Сычков А. Б. О закономерностях изменения азота и способах его снижения в стали, выплавляемой в дуговой электропечи // Знание. 2016. № 11–1 (40). С. 70–75.

УДК 536:669.168

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СИЛИКО- И АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ БОРА ИЗ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

В. И. Жучков, И. Н. Кель, А. В. Сычев, С. А. Петрова

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, dunnington@mail.ru)

Производство борсодержащих сплавов возможно различными методами: алюминотермическим, карботермическим, силикотермическим и СВС-процессом [1–3]. Наиболее распространенный в сталеплавильной промышленности ферробор производят алюминотермическим способом. Извлечение бора в металл составляет 60–65% [1]. Однако высокая стоимость восстановителя приводит к большим затратам на его производство. Использование метода карботермии способствует образованию карбидов бора и высокому содержанию в сплаве углерода, который существенно ограничивает область применения ферросплава при обработке сталей [4]. Способ СВС-процесса является дорогостоящим и имеет повышенные требования к шихтовым материалам [2]. Силикотермический способ [1, 5–6] позволяет получать сплав, пригодный для одновременного раскисления и микролегирования стали без существенного удорожания технологии производства. Известны [6] данные по использованию ферросилиция в качестве восстановителя бора при производстве комплексного борсодержащего ферросплава. Для этого в жидкий расплав ферросилиция подавали борсодержащий материал – колеманит. Показано, что увеличение продолжительности выдержки расплава с 5 до 15 минут повышает степень восстановления бора с 48,0 до 71,2%.

Высокая химическая активность бора при микролегировании ферробором требует глубокого раскисления стали, предотвращающего образование оксидов и нитридов бора [1, 7]. Помимо этого, он склонен к ликвации в стали, что существенно влияет на ее механические свойства. Поэтому рационально вводить бор в металл в составе комплексных ферросплавов совместно с химически активными элементами (Al, Si, Ti и др.) и пониженным содержанием бора (0,8–2%). Данный способ позволяет увеличить массу вводимого в жидкий металл борсодержащего ферросплава, что улучшает равномерность распределения и степень перехода бора в сталь [5].

Таким образом, интерес представляет ввод бора в металл с помощью комплексных ферросплавов, содержащих как Si, так и Al. Помимо раскисления стали, эти элементы могут быть восстановителями бора из колеманита при получении ферросплава.

В литературе известны данные об использовании каждого из приведенных восстановителей, а также сведения о применении комплексных восстановителей, например, при получении рафинированного феррохрома [8]. В работе [9] использовали шихту, состоящую из богатой хромовой руды 51,2% (Cr_2O_3) и ферросиликоалюминия (ФСА), содержащего (масс. %): 55–65 Si, 25–35 Al, Fe – ост. Полученный феррохром содержал 64–70% Cr, что свидетельствует о высокой восстановительной способности ФСА. Описан [10] способ получения ферротитана, когда к титанистому шлаку добавляют алюминиевый порошок и ФСА, а также CaO и FeO. При температуре 1700–1750 °С получают сплав с содержанием 56% Ti, соответствующий марке ФТi50Al16.

Целесообразно опробование использования кремния совместно с более активным восстановителем – алюминием и при металлотермическом восстановлении бора. В связи с этим проведены термодинамическое моделирование и эксперименты по восстановлению бора из расплава системы CaO – SiO_2 – MgO – B_2O_3 алюминием и кремнием комплексного восстановителя – ферросиликоалюминия.

Методика и результаты термодинамического моделирования. Процесс моделирования выполнен в пакете прикладных программ HSC Chemistry 6.12. Данная программа основана на выполнении расчета равновесных составов и количества образующихся продуктов по алгоритму минимизации энергии Гиббса. Цель расчетов состояла в оценке комплексного влияния алюминия и кремния в их различных сочетаниях в сплавах Fe-Si-Al на степень восстановления бора из его оксида, с определением доли участия в этом процессе каждого из рассматриваемых металлов.

Термодинамическое моделирование проведено с использованием модуля «Равновесные составы» (Equilibrium Composition) в интервале температур 1400–1600 °С, с шагом 50 °С, при введении в рабочее тело 2,24 м³ газообразного азота, давление 0,1 МПа. Для изучения влияния содержания алюминия в исходном рабочем теле на степень восстановления бора из оксидной системы взяты сплавы следующих составов, %: 60 Si – 5 Al – 35 Fe; 55 Si – 10 Al – 35 Fe; 50 Si – 15 Al – 35 Fe. В качестве образца сравнения выбран сплав, содержащий, %: 65 Si – 35 Fe.

Оксидный борсодержащий материал соответствовал природному борсодержащему материалу – колеманиту следующего состава, %: 36,7 CaO; 5,6 SiO_2 ; 2,8 MgO; 54,9 B_2O_3 . Количество оксидной фазы было рассчитано стехиометрически для получения в сплаве 2% B и суммарном количестве восстановителя Al и Si, равном 65%.

Согласно результатам термодинамического моделирования, замена кремния на алюминий дает существенный рост степени восстановления бора, которая может достигать 99%. При этом значительная часть алюминия расходуется на восстановление элементов. Низкую степень восстановления бора имеют сплавы с содержанием алюминия от 0% до 52% при температуре 1550 °С. Наличие 5% алюминия в исходном сплаве позволяет увеличить степень восстановления бора до 69% при температуре 1550 °С. Дальнейшее повышение исходного содержания алюминия до 10 и 15% позволяет достигать значений степени восстановления бора до 85% и 94% соответственно. С повышением содержания алюминия в сплаве Fe-Si-Al имеет место снижение его доли, расходуемой на восстановление бора, с 82 до 40% при 1550 °С. Это свидетельствует об избыточном количестве алюминия для восстановления бора.

Методика и результаты эксперимента. Для изучения возможности получения образцов комплексных борсодержащих сплавов методом металлотермического восстановления использованы (табл. 1) ферросилиций (ФС65), ферросиликоалюминий (ФС55A18) и технически чистое железо (ТЧЖ, >96,6% Fe). В качестве борсодержащего материала для выплавки комплексных ферросплавов был выбран брикетированный прокаленный колеманит, соответствующий составу оксидной системы для термодинамического моделирования.

Состав исходных шихтовых материалов приведен в таблице 1.

Таблица 1

Состав исходных материалов, %

Материал	Fe	Al	Si
ФС55A18	25,4	18,8	55,8
ФС75	19,7	1,4	78,9
ТЧЖ	96,9	–	–

Образцы комплексных борсодержащих ферросплавов выплавляли путем добавки к металлическому расплаву брикетов прокаленного колеманита. Масса присадки борсодержащего материала была рассчитана стехиометрически для получения 2% бора в готовом сплаве. В графитовый тигель засыпали смесь ферросплавов, помещали его в трубчатую электропечь и нагревали до получения жидкого расплава. Контроль температуры проводили с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР-5/20. Для создания инертной атмосферы в печь подавали аргон, с целью снижения окисления алюминия. Температуру повышали до 1550 °С, на расплав добавляли борсодержащий материал и производили выдержку в течение 10 минут. Полученный сплав разливали в чугунные изложницы с последующим охлаждением на воздухе. После отделения металла от шлака отбирали пробы для химического и фазового анализов. В результате получены сплавы, химические составы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав полученных сплавов*, %

Сплав	Al	Si	B
1	0,4	64,3	0,90
2	1,3	58,1	0,98
3	2,5	52,3	0,97
4	3,2	43,5	1,20

* Остальное – железо.

Влияние количества алюминия в сплаве на степень усвоения бора ($K_B = K_{\text{Вмет}} \cdot 100 / K_{\text{Вруд}}$) при постоянной температуре (1550 °С) и продолжительности выдержки расплава представлена на рисунке.

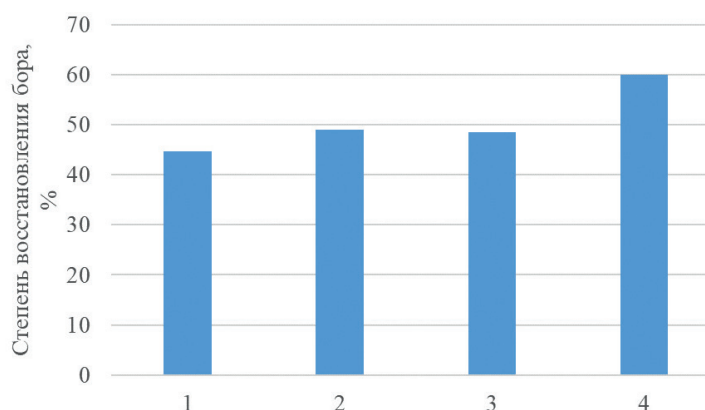


Рис. Изменение степени перехода бора в сплав от вида восстановителя при температуре 1550 °С (номера по табл. 2)

Наименьшее значение K_B (44%) наблюдается при получении сплава 1 методом силикотермии, несмотря на наличие большого количества железа, приводящего к образованию прочных химических соединений FeB ($\Delta H_{298}^0 = -71$ кДж/моль) и Fe₂B ($\Delta H_{298}^0 = -54,5$ кДж/моль) [4]. Это может быть связано с формированием прочных оксидных фаз CaB₂O₄ и Ca₂B₂O₅, затрудняющих восстановление бора.

Введение в шихту алюминия в количестве 5% (сплав 2) способствует заметному увеличению степени восстановления бора (до 49%). В первую очередь это обусловлено высокой химической активностью алюминия по сравнению с кремнием. Энергия Гиббса реакции восстановления бора алюминием составляет $\Delta G_{1500}^0 = -158,99$ кДж/моль к против $\Delta G_{1500}^0 = -21,7$ кДж/моль у кремния [1, 4]. Часть Al окисляется до Al₂O₃ незамещенным кислородом из атмосферы печи, тем самым снижая долю алюминия, расходуемого на восстановление бора.

Дальнейшее увеличение количества алюминия до 10% (сплав 3) не оказывает существенного влияния на степень восстановления бора (~49%). Вероятно, это связано с большим количеством окисленного алюминия кислородом воздуха.

Наибольшее значение K_B достигнуто при введении в шихту 15% алюминия (сплав 4). При этих условиях из колеманита в сплав переходит 60% бора. В первую очередь это связано с большим количеством алюминия, способствующего образованию боридов алюминия.

Проведенный рентгенофазовый анализ сплава 4 показал наличие боридов железа, а также соединения AlB_2 , являющегося более прочным соединением ($\Delta H_{298}^0 = -151$ кДж/моль), чем FeB и Fe_2B . Полученные результаты экспериментов коррелируют с расчетными данными.

Таким образом, термодинамическими расчетами и экспериментально показана принципиальная возможность алюминотермического получения комплексного ферросплава (40–60% Si, 1–5% Al) с низким содержанием бора (0,6–2,0% B), с более высокой степенью восстановления бора, чем при силикотермии.

Выводы. Методом термодинамического моделирования оценено влияние долей кремния и алюминия в составе комплексного сплава на процесс восстановления бора из оксидной системы $CaO - SiO_2 - MgO - B_2O_3$. Замена кремния на алюминий в исходном сплаве позитивно влияет на степени восстановления.

Экспериментально показано, что добавление алюминия в количестве 5–15% к ферросилицию (50–60% Si) при восстановлении бора из оксида приводит к росту его перехода в сплав; ФСА как восстановитель более эффективен, чем ферросилиций. Наибольшая степень восстановления бора (60%) достигнута при 15% алюминия в исходном сплаве.

Термодинамическое моделирование и экспериментальные исследования показали эффективность восстановления бора кремнием и алюминием и целесообразность применения ферросиликоалюминия.

Работа выполнена по Госзаданию ИМЕТ УрО РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 19-03-00451 А.

Список литературы

1. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Лаппо С. И. Борсодержащие стали и сплавы. Москва: Металлургия, 1986. 192 с.
2. Guang Wang, Qingguo Xue, Xuefeng She, Jingsong Wang Carbothermal reduction of boron-bearing iron concentrate and melting separation of the reduced pellet // ISIJ International. 2015. Vol. 55. P. 751–757.
3. Шатохин И. М., Зиятдинов М. Х., Кутищев А. В., Бессмертных А. В. Перспективы получения легирующих материалов нового поколения методом СВС // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. 2005. № 3. С. 16–23.
4. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учеб. для вузов. М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. 764 с.
5. Жучков В. И., Сычев А. В., Бабенко А. А. Изучение влияния температуры, длительности взаимодействия и вида рудного материала на степень перехода бора в сплав в процессе восстановления // Металлы. 2015. № 5. С. 23–25.
6. Сычев А. В., Жучков В. И., Салина В. А., Кель И. Н. Изучение процесса восстановления бора силикотермическим способом // Труды конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершённых фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». Екатеринбург: Альфа Принт, 2018. С. 237–240.
7. Потапов А. И. Исследование процессов микролегирования стали бором с целью совершенствования технологии производства борсодержащей стали: автореф. дис. ... канд. техн. наук. 05.16.02. М., 2013. 25 с.
8. Байсанов С. О., Алмагамбетов М. С., Нургали Н. З. Использование высокомарочных сортов ферросиликоалюминия при комплексной металлотермии рафинированного феррохрома // Комплексная переработка минерального сырья: сб. тр. конф. Караганда: Экожан, 2008. С. 95–97.
9. Шабанов Е. Ж., Байсанов С. О., Байсанов А. С. и др. Получение комплексного сплава алюмосиликохрома // Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли: теория и практика. Караганда: ДИПНЕР, 2013. С. 127–130.
10. Жумагалиев Е. У., Нургали Н. З., Байсанов С. О. Разработка технологии выплавки высокопроцентного ферротитана // Комплексная переработка минерального сырья: сб. тр. конф. Караганда: Экожан, 2008. С. 98–100.

ОБРАЗОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ

А. В. Сычев, В. И. Жучков, О. В. Заякин, Л. А. Овчинникова

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, ntm2000@mail.ru)

По значимости для производства стали марганец занимает первое место в ряду ферросплавов. В 2018 г. в России выплавлено 616 тыс. т марганцевых ферросплавов, что составляет около 29% от выпуска всех ферросплавов [1]. Марганцевый концентрат импортирован из Южно-Африканской Республики (до 843 тыс. т/год), Габона (до 338 тыс. т/год) и Казахстана (до 128 тыс. т/год). Государственным балансом России учтено более 50 месторождений марганцевых руд с суммарными запасами около 232 млн т. Крупнейшим месторождением при среднем содержании марганца 19,6% является Усинское в Кузнецком Алатау (свыше 120 млн т руды, или 23 млн т марганца), расположенное в 90 км от г. Междуреченска. Однако большая часть подготовленных месторождений представлена рудами, сложными в переработке или расположенными вне развитой транспортной инфраструктуры. В связи с этим снижение потерь марганца при производстве марганцевых ферросплавов и эффективное использование появляющихся при этом отходов является актуальной задачей.

Образование отходов в ферросплавном производстве происходит главным образом в виде шлаков, пылей и шламов газоочистки, а также ферросплавного газа. Объемы образования этих продуктов зависят от применяемых шихтовых материалов и технологии производства. Основными отходами являются шлаки. Количество отходов определяется расчетным методом в соответствии с массой выплавленных ферросплавов, кратностью образующихся шлаков и удельным количеством пыли и шламов на тонну сплава. С учетом этих показателей в РФ в 2018 г. образовалось около 790 тыс. т марганцовистых шлаков и 85–90 тыс. т пылей и шламов [2].

На предприятиях внедряются комплексные малоотходные технологии получения марганцевых ферросплавов, ведется работа по сбору и улавливанию отходов всех типов. Одновременно с этим проводятся исследования по их эффективному использованию и утилизации.

Так, авторами работы [3] предложен метод дугового глубинного восстановления элементов из отходов ферросплавного производства в железоуглеродистые расплавы. Содержание марганца в этих отходах превышает 10%, при этом степень восстановления Mn и Si достигает 44% и 28% соответственно. Степень восстановления марганца из шламов газоочисток производства доменного ферромарганца составила 78,96%, заметного восстановления кремния не наблюдали.

Отмечено [4], что одним из эффективных направлений использования шлаков от выплавки силикомарганца является получение из них шлаколитной продукции и стеклокристаллических материалов. Шлакокаменное литье по своим прочностным свойствам соответствует бетону марки 550–700, может работать при температурах до 900 °С, в качестве литых изделий заменяет металл, огнеупорные материалы, бетон, увеличивая срок службы оборудования в 1,5–6 раз. При этом в работах [4, 5] при изучении стеклокристаллических материалов из жидких шлаков силикомарганца установлено, что оксиды марганца положительно влияют на технологические и физико-химические свойства стекла: снижают температуру варки и выработки, увеличивают термостойкость и химическую устойчивость продукции. Непосредственное использование шлаков в виде поступающего из печи высокотемпературного расплава и формирование из него стеклокристаллических материалов методом литья – наиболее энергосберегающий способ их переработки.

Термодинамический анализ и экспериментальное исследование процесса восстановления марганца из отвалного шлака силикотермического процесса получения рафинированных марганцевых ферросплавов при его взаимодействии с расплавом чугуна подтверждают его переход в металлическое состояние на 60–75 отн. % [6, 7]. Введение отходов производства ферромарганца в шихту позволяет не только полезно извлечь большую часть марганца из них, но и за счет этого в целом снизить удельный расход марганецсодержащего сырья. При выплавке чугуна по этому

варианту достигается снижение удельных расходов марганецсодержащего сырья и известняка на 20% [7].

Исходя из результатов исследований [8, 9], на силикотермическое восстановление MnO, с точки зрения кинетики реакции и извлечения марганца, сильно влияют физико-химические свойства шлака, такие как вязкость. Изучено влияние количества Al_2O_3 на интервал плавления, вязкость и содержание MnO в конечном шлаке производства ферромарганца [8]. Повышение температуры шлака на 100 °C приводило к снижению вязкости примерно на 0,02 Па·с. Рост температуры может значительно снизить вязкость кислого шлака, тогда как влияние температуры на высокоосновной шлак относительно невелико. Исследовано влияние добавки CaF_2 (до 15 масс. %) на поведение MnO при силикотермическом восстановлении металлов в системе $MnO - SiO_2 - CaO (BaO) - CaF_2$ [9]. Отмечено, что извлечение марганца увеличивается примерно до 90% при 5% CaF_2 , дальнейшее изменение концентрации которого до 15% незначительно влияет на этот показатель.

Таким образом, в литературе имеются различные сведения об отходах при выплавке марганцевых ферросплавов, направлениях использования техногенного сырья. Однако мало данных о физических и химических характеристиках отходов производства различных видов марганцевых сплавов, их влиянии на процесс выплавки ферросплавов и на степень восстановления ведущих элементов.

Для изучения взяты промышленные отходы производства марганцевых сплавов, определен химический состав шлаков, пылей и шламов (табл.) от производства углеродистого ферромарганца ФМн78 и силикомарганца МнС17. Проведен анализ фракционного и фазового состава материалов.

Таблица

Химический состав шлаков, пылей и шламов производства марганцевых сплавов

№ обр.	Наименование	Химический состав, %								
		MnO	Fe _{общ.}	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P
1	Шлак МнС17	9,36	0,38	41,6	24,7	16,44	4,34	—	—	0,01
2	Шлак МнС17 (переплав мелочи и концентрата)	2,52	0,30	37,4	44,8	9,93	2,61	—	—	<0,01
3	Шлак ФМн78 (флюсовый способ)	8,81	0,22	32,6	40,5	12,52	5,88	—	—	<0,01
4	Пыль марганцевой руды МнС17	21,3	0,46	29,4	9,65	5,88	—	2,48	10,33	0,015
5	Пыль марганцевой руды ФМн78	45,08	2,00	10,64	7,29	4,64	—	1,78	5,48	0,081
6	Шлам мокрой газоочистки МнС17	9,16	2,71	39,6	5,60	3,81	—	0,77	2,37	0,082

Изучение фракционного состава порошкообразных пылей и шламов, образующихся при получении марганецсодержащих ферросплавов, проведено с использованием анализатора частиц по размерам и форме CAMSIZER – ХТ методом динамического анализа цифровых изображений. Установлено, что доли частиц пыли и шламов размером менее 0,15 и 1,59 мм соответственно составляют до 50% всего объема, а менее 0,54 и 3,36 мм – до 90%.

Исследован фазовый состав отходов производства марганцевых сплавов. Шлак силикомарганца МнС17 (образец 1) ввиду повышенного содержания SiO₂ имеет стеклообразную структуру (рис. 1). Дифрактограмма шлака МнС17 (образец 2), полученного переплавом мелочи ферросплава и концентрата руды, представлена на рисунке 2.

Шлак от производства ферромарганца ФМн78, полученный при выплавке флюсовым способом (образец 3), представлен магнезиальным геленитом $Ca_2(Al_{0,65}Mg_{0,35})(Al_{0,65}Si_{1,35}O_7)$ и мервинитом $Ca_3Mg(SiO_4)_2$. Дифрактограмма пыли газоочистки от выплавки ФМн78 (образец 5) представлена на рисунке 3.

Пыли сухой газоочистки производства МнС17 (образец 4) содержат $K_{0,7}Na_{0,3}Cl$, гаусманит – Mn_3O_4 (кубический) и кварц в виде SiO₂. В шламе МнС17 (образец 6) определены: кристобалит – $Ca_{0,05}(Al_{0,1}Si_{1,9})O_4$, гаусманит – Mn_3O_4 и кварц.

Таким образом, из результатов химического и фазового анализов отходов производства марганцевых ферросплавов следует, что наиболее ценными по содержанию марганца являются пыли газоочистки, образующиеся при выплавке сплавов ФМн78 и МнС17, состоящие в основном

из пылевидной фракции марганцевой руды. Это подтверждено фазовым составом марганцевой руды, имеющей в своем составе гаусманит Mn_3O_4 [10].

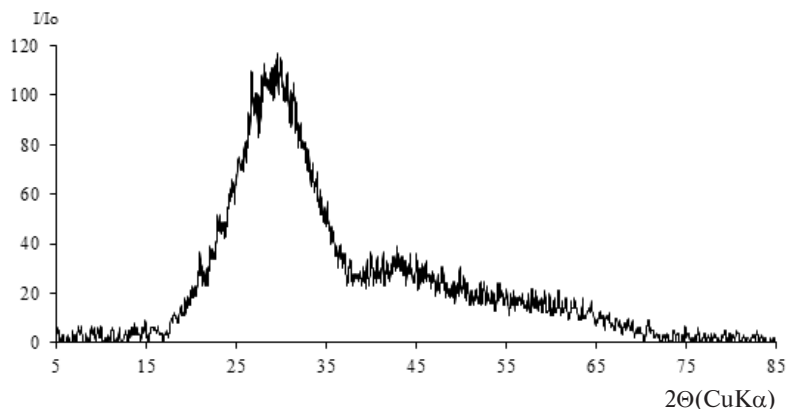
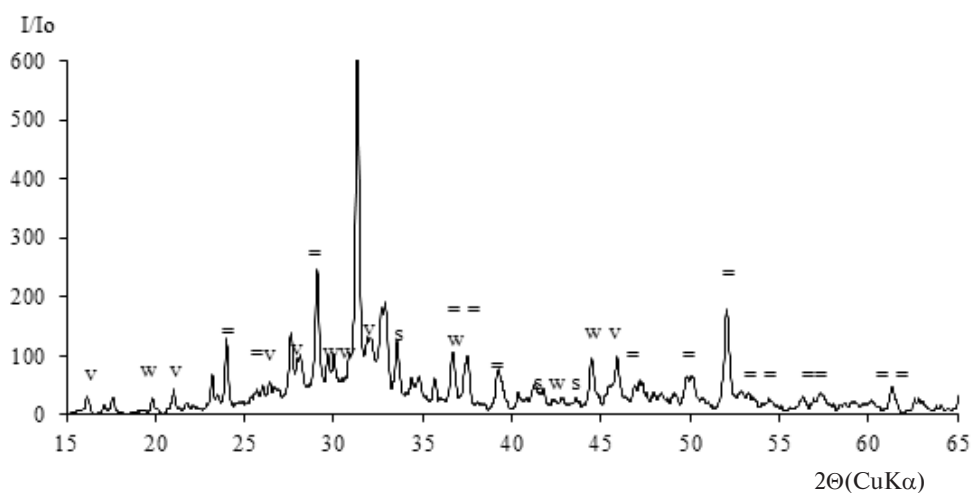
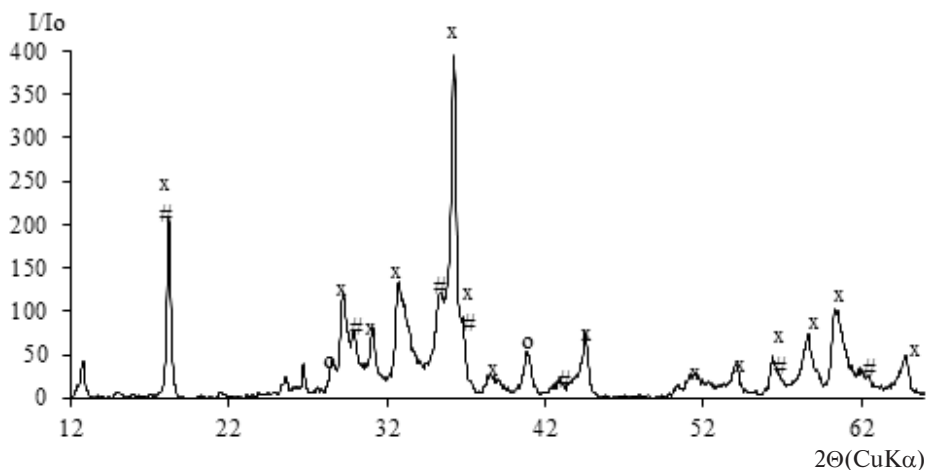


Рис. 1. Дифрактограмма шлака от основного производства MnC17 (образец 1)



Условные обозначения: = – $Ca_2(Al_{0,65}Mg_{0,35})(Al_{0,65}Si_{1,35})O_7$ – геленит магнезиальный;
 v – $CaSiO_3$ (псевдоволластонит); w – $MnSi_2O_5$; s – $(Ca, Mg, Mn) SiO_4$

Рис. 2. Дифрактограмма шлака от переплавного процесса производства MnC17 (образец 2)



Условные обозначения: x – Mn_3O_4 (гаусманит), оксид марганца (тетрагональный);
 o – $K_{0,7}Na_{0,3}Cl$; # – Mn_3O_4 (кубический)

Рис. 3. Дифрактограмма пыли (образец 5) газоочистки FMn78 (рукавный фильтр)

Рассмотренные материалы можно использовать при выплавке марганцевых ферросплавов в виде добавки в составе шихты при подготовке окатышей и агломерата. Подобный вариант применения был опробован на Никопольском заводе ферросплавов.

Для определения дополнительных вариантов вовлечения техногенного сырья (шлаков, пылей и шламов) в технологические процессы производства ферросплавов необходима, как и для бедных отечественных хромитовых и марганцевых руд и побочных продуктов обогащения, всесторонняя оценка физико-химических характеристик и металлургических свойств этих материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ, проект № 18-29-24027, с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Список литературы

1. Боярко Г. Ю., Матвеев Б. Н. Материально-сырьевая база ферросплавов и особенности развития их производства в России. Часть 1. Базовые ферросплавы // Черные металлы. 2020. № 1. С. 17–22.
2. Жучков В. И., Заякин О. В., Сычев А. В. Шлаки и пыли ферросплавного производства // Электromеталлургия. 2019. № 12. С. 3–8.
3. Проценко М. Ю., Куберский С. В., Семирягин С. В. Использование отходов ферросплавного производства для легирования металла методом дугового глубинного восстановления // Металл и литье Украины. 2010. № 9–10. С. 54–57.
4. Большаков В. И., Камбаров О. А., Неведомский В. А. и др. Технология производства шлаколитых строительных материалов из шлаков силикомарганца // Вестник ПГАСА. 2010. № 2–3. С. 13–17.
5. Дашевский В. Я., Александров А. А., Жучков В. И. и др. Утилизация отвального шлака производства рафинированных марганцевых ферросплавов // Сб. тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург, 2017. С. 160–163.
6. Дашевский В. Я., Жучков В. И., Леонтьев Л. И. Проблемы использования марганца в Российской металлургии // Сталь. 2019. № 1. С. 16–23.
7. Дашевский В. Я., Александров А. А., Жучков В. И., Леонтьев Л. И. Рециклинг отвального шлака процессов выплавки рафинированных марганцевых ферросплавов // Сб. тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург, 2019. С. 94–96.
8. Kai Tang, Sverre Olsen. The effect of alumina in ferromanganese slag // Efficient technologies in ferroalloy industry: International Ferroalloys Congress INFACON XI. New Delhi, India, 2007. P. 335–343.
9. Safarian J., Kobeinsen L., Gaal S. and Tranell G. The effect of graphite properties on the rate of MnO reduction from high carbon ferromanganese slag // Efficient technologies in ferroalloy industry: International Ferroalloys Congress INFACON XI. New Delhi, India, 2007. P. 321–334.
10. Гасик М. И. Марганец. М.: Металлургия, 1992. 608 с.

УДК 536:669.168

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХРОМА МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В. А. Салина, В. И. Жучков, О. В. Заякин, А. В. Сычев

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, valentina_salina@mail.ru)

При производстве ферросплавов в металлургической промышленности образуются такие побочные продукты технологического процесса, как шлак, пыль циклонов и газоочистных сооружений, а также шламы, которые могут быть использованы в производстве. В составе техногенных отходов присутствуют железо, хром, марганец, кремний, кальций, магний и др., которые входят в состав многих видов металлопродукции [1, 2]. Применение отходов в металлургическом переделе позволит уменьшить расход сырьевых материалов, снизить себестоимость продукции и загрязнение окружающей среды.

Шлаки производства высокоуглеродистого феррохрома высокопрочные и применяются в виде щебня в дорожном строительстве, а шлаки низко- и среднеуглеродистого феррохрома при остывании рассыпаются в порошок (фракции <0,1 мм) из-за образования двухкальциевого силиката ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). После магнитной сепарации их складывают на отвалах либо используют в виде различных добавок [3, 4].

В работе [5] проведен термодинамический анализ реакций восстановления Cr_2O_3 (наполнитель порошковой проволоки) углеродом. Определено, что при протекании восстановительных реакций образуются карбиды хрома. Термодинамически вероятным является процесс образования хрома как компонента наплавочной ванны при температуре 2227 °С. Оксид хрома имеет наибольшую реакционную способность в состоянии $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$. Наиболее вероятным участием углерода в процессе является прямое восстановление.

Авторами работы [6] изучен силикотермический процесс восстановления металлов из оксидной системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{CaO}$ при температуре 1700 °С. Определены оптимальная основность шлака $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ и расход восстановителя.

Применение шлака и пыли производства ферро- и силикохрома в качестве добавки компонентов шихты при выплавке ферросплавов изучено недостаточно. Поэтому проведено термодинамическое моделирование влияния состава смеси хромовой руды и шлака феррохрома низкоуглеродистого (ФХНУ) на фазообразование, степени восстановления металлов и состав образующегося сплава.

Для термодинамического моделирования использован программный комплекс HSC Chemistru 6.12, разработанный Outokumpu и основанный на минимизации энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики [7]. Равновесный состав многокомпонентной оксидной системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ определен с применением подпрограммы Equilibrium Compositions. Исходные параметры для проведения термодинамического моделирования: интервал температур 1400–1700 °С с шагом 50 °С, общее давление 0,1 МПа, количество $\text{N}_2 - 2,24\text{ м}^3$. В базу данных программного комплекса введены отсутствующие данные по термодинамическим характеристикам оксида хрома CrO(II) , уточнены термодинамические величины соединений: CaCr_2O_4 , Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , SiC .

Для проведения термодинамического моделирования использовали составы (табл.) хромовой руды (1) и шлака ФХНУ (2). В качестве восстановителя взят углерод, расход которого увеличен на 10% от стехиометрически необходимого на полное восстановление железа и хрома и дополнительно на 8% от массы металла для образования карбидов железа, хрома и кремния.

Таблица

Химический состав материалов, %

№ материала	Cr_2O_3	FeO	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3
1	38	11	0,2	15	29,8	6
2	13	4	41,6	21,2	12,8	7,4

Добавление 10% и 20% шлака к руде снижает содержание Cr_2O_3 в рабочем теле до 35,5% и 33% соответственно. При этом основность $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2)$ не меняется.

Результаты термодинамического моделирования процесса восстановления хрома с применением в качестве восстановителя углерода представлены в виде следующих графических зависимостей:

- степень восстановления хрома (η_{Cr}) от температуры (t) при содержании в системе 0–20% шлака;
- содержание хрома [Cr] и кремния [Si] в металле от количества в смеси шлака при температуре 1700 °С.

Термодинамические характеристики реакций восстановления оксидов хрома углеродом представлены в работах [8, 9]. Основным восстановителем Cr_2O_3 является твердый углерод. Температура начала восстановления оксида хрома углеродом до карбида равна 1130 °С, а до элементарного хрома – 1240 °С. При повышении температуры увеличивается реакционная способность углерода как элемента-восстановителя. Взаимодействие оксида хрома и твердого углерода происходит с образованием карбидов – Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 . Присутствие оксидов железа в си-

стеме снижает температуру плавления сплава [10], а уменьшение концентрации хрома сдвигает равновесие реакции в сторону образования металла, повышая извлечение. Изменение температуры в системе с 1400 до 1700 °С увеличивает степень восстановления хрома (рис. 1). Степень восстановления хрома возрастает на 9,2; 9,5; 9,7 и 10,3% для системы с 0, 5, 10 и 20% шлака соответственно. Необходимо отметить, что повышение доли шлака с 0 до 20% снижает степень восстановления хрома при всех рассмотренных температурах из-за уменьшения содержания Cr_2O_3 в системе. Наибольшее повышение степени восстановления хрома отмечено в интервале температур с 1400 до 1500 °С, а наименьшее – с 1600 до 1700 °С. Самая высокая степень восстановления хрома отмечена при температуре 1700 °С для всех систем. Значение η_{Cr} составило 94,8; 94,6; 94,5; 94% при 0, 5, 10, 20% шлака в системе соответственно.

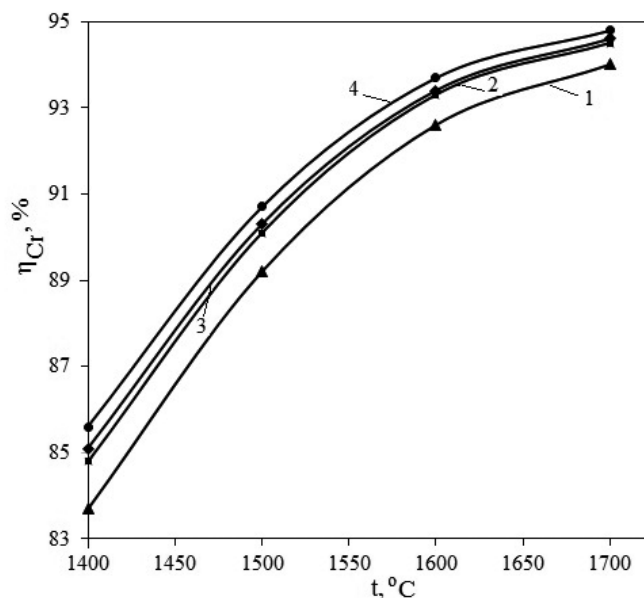
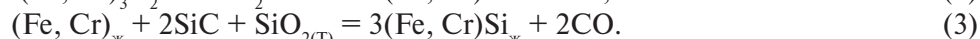
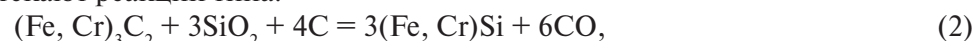


Рис. 1. Изменение степени восстановления хрома (η_{Cr}) от температуры (t) при введении в руду 0 (1), 5 (2) 10 (3) и 20 (4) % шлака

Восстановление кремния углеродом при умеренных температурах (<1585 °С) протекает по реакции:



В системе также протекают реакции типа:



Присутствие железа улучшает условия восстановления кремния [8].

На рисунке 2 приведены данные по изменению содержания хрома [Cr] и кремния [Si] в металле от количества шлака при температуре 1700 °С. При повышении количества шлака в системе с 0 до 20% содержание хрома в сплаве уменьшается незначительно (с 65,56 до 65,26%) из-за снижения Cr_2O_3 в системе. Количество кремния в сплаве уменьшилось в 1,63 раза, с 0,26 до 0,16%. Количество углерода в сплаве составило 11,5%, железа 22,7% при температуре 1700 °С для системы без шлака.

Результаты термодинамического моделирования показали, что повышение температуры процесса с 1400 до 1700 °С приводит к увеличению степени восстановления хрома на 9–10% при замене хромовой руды на шлак низкоуглеродистого феррохрома при его количестве до 20%. Наибольшее значение степени восстановления хрома (94,8%) соответствует системе без шлака. Ввод в состав системы до 20% шлака незначительно снизил η_{Cr} (~ 1%) и содержание хрома в металле. Результаты моделирования могут быть использованы при разработке технологии получения хромсодержащего сплава карботермическим способом с применением в качестве шихтовых материалов руды и шлака ФХНУ.

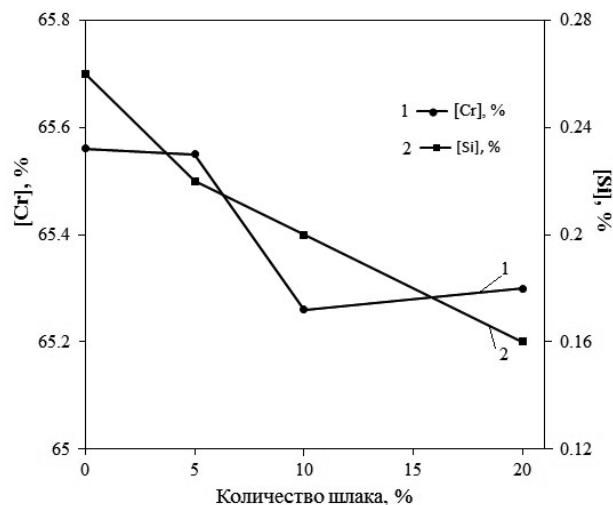


Рис. 2. Изменение содержания хрома (1) и кремния (2) в металле от количества шлака при температуре 1700 °С

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

Список литературы

1. Темников В. В., Калимулина Е. Г., Тлеугабдулов Б. С. Анализ образования и переработки металлургических отходов в АО «ЕВРАЗ НТМК» // Черные металлы. 2018. № 7. С. 32–37.
2. Nikitin L. D., Dyachok N. G., Vashchenko A. V. et al. Employing industrial waste in sinter and hot-metal production // Steel in Translation. 2019. V. 49. № 7. P. 472–477.
3. Кушнерев И. В., Оржих М. Б., Либанов Б. Б. и др. Стабилизация шлаков внепечной обработки от силикатного распада // Новые огнеупоры. 2018. № 4. С. 44.
4. Kozlov V. V., Shevchik A. P., Suvorov S. A. et al. Modeling of the phase composition of refractory and slag systems, optimization of slag adjustment, and stabilization of secondary steelmaking slag // Refractories and industrial ceramics. 2019. V. 59. № 5. P. 502–506.
5. Крюков Р. Е., Горюшкин В. Ф., Бендре Ю. В. и др. Некоторые термодинамические аспекты восстановления Cr_2O_3 углеродом // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 12. С. 950–956.
6. Салина В. А., Жучков В. И., Заякин О. В. Изучение силикотермического способа получения комплексных никельсодержащих ферросплавов методом термодинамического моделирования // Наука и техника Казахстана. 2017. № 3–4. С. 85–90.
7. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY, 2002.
8. Рысс М. А. Производство ферросплавов. М.: Металлургия, 1985. 344 с.
9. Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988. 784 с.
10. Рябчиков И. В., Мизин В. Г., Яровой К. И. Химизм восстановления железа и хрома из оксидов углеродом // Сталь. 2013. № 6. С. 30–33.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАВКИ В ДСП НА ПЕНООБРАЗОВАНИЕ ШЛАКА

А. А. Журавлев

*(Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина,
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 в 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). Исследование технологии вспенивания шлака оказалось важнейшим технологическим фактором, который способствовал применению 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 шлакометаллической эмульсии через горловину конвертера, что сопряжено с аварийными ситуациями и снижением 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 этой технологии в современных ДСП, необходимо продолжать изучение процесса вспенивания шлака и его влияния на технологические показатели выплавки стали.

Установлено [1] отсутствие зависимости общей окисленности шлака ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) от расхода дутьевого углерода для вспенивания шлака. Работа проведена на современной ДСП-180, представляющей собой «гибридный высокоскоростной агрегат с высокой долей альтернативной энергии». Отмечено повышение расхода электроэнергии с ростом окисленности шлака, что прямо указывает на недостаточное вспенивание шлака, низкий КПД использования электроэнергии и перегрев водоохлаждаемых панелей футеровки. Установлено, что при окисленности шлака более чем на 40% (а особенно при 50% и выше) затруднено вспенивание шлака, а это приводит к дополнительному расходу электроэнергии. В работе [2] изучено влияние температуры и химического состава шлака (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , $\text{Fe}_{\text{общ}}$) на его вспенивание. Отмечается, что наибольшее влияние на процессы формирования хорошо вспененного шлака оказывает окисленность шлака (FeO). Это в первую очередь связано с понижением вязкости шлака и повышением доли $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в шлаке. Не менее сильное влияние на процесс вспенивания шлака оказывает температура металла и шлака. Таким образом, причиной снижения вспениваемости шлаков к концу электроплавки стали является увеличение содержания в шлаке $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в окончательный период плавки и повышение его температуры, приводящее к снижению вязкости шлака. Следует отметить, что при концентрациях углерода в стали ниже 0,1% способность шлака к вспениванию сокращается. Данный факт можно объяснить снижением количества образующегося вспенивающего газа. Исходя из этого, следует вывод о необходимости учитывать эти два параметра с целью создания на протяжении всей плавки хорошо вспененного шлака для экранирования электрических дуг.

На наш взгляд, помимо указанных факторов, следует обратить внимание и на влияние (изменение) интегральной степени черноты шлака в конце периода плавления на теплопоглощение ванны и, следовательно, на изменение высоты слоя вспененного шлака. Для этого отобрано 6 шлаков по периодам плавления стали в 180т ДСП, в том числе в конце процесса. Соотношение $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (табл.) было близко к ранее изученным [1] образцам.

Химический состав шлаков, %

№ 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 данные работ [3, 4], предпринята попытка определения интегральной степени черноты шлаков ϵ_{Σ} с использованием правила аддитивности. Значения величин ϵ_{Σ} оксидов взяты из справочной литературы [3–5]. Сравнением экспериментальных данных, полученных в работах [4, 5] для температуры 1600 °С, с расчетными показано, 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 повышение содержания оксидов железа в шлаке сопровождается увеличением ϵ_{Σ} от 0,87 (шлак 1) до 0,96 (шлаки 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 высоты вспененного шлака $\Delta H_{\text{шл}}$ в зависимости от его химического состава и температуры:

$$\Delta H_{\text{шл}} = 4291,95 - 2,1(\text{SiO}_2) + 7,94(\text{CaO}) - 46,04(\text{MgO}) - 9,48(\text{Fe}_{\text{общ}}) - 1,97T_{\text{шл}}; R = 0,95.$$

Используя данную формулу, нами выполнен расчет толщин вспененного шлака (химический состав взят из табл.) 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., Малофеев А. Е., Пантелеева А. В. и др. Окисленность шлака в современной дуговой сталеплавильной электропечи // 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: автореферат дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.02 / 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 – МиШР-13». Екатеринбург, 2011. С. 92–93.
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.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВАНАДИЕВОГО ШЛАКА

Б.Л. Демин¹, Л.А. Смирнов^{1,2}, В.А. Ровнушкин¹, А.Л. Смирнов¹

(1 – Уральский институт металлов, г. Екатеринбург, Россия, b.demin@uim-stavan.ru;

2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия)

Ванадиевый шлак (ВШ) является исходным сырьем для производства высокотехнологичных лигатур и ферросплавов. При высокой ресурсной базе технология получения ВШ и извлечения из него ванадия остается затратной и трудоемкой. В настоящей работе рассмотрены физико-механические и технологические свойства ВШ, определяющие его дальнейшую переработку и использование.

Химический состав современных конвертерных ВШ характеризуется более низким содержанием оксидов железа, кремния и титана, но повышенным – оксидов ванадия и марганца [1]. Вследствие изменения состава чугунов и технологии деванадации при производстве товарного ванадиевого шлака с ограниченным содержанием MnO (<12,0...14,0%) в процессе деванадации в качестве разбавителя вводят окислительно-кремнистую добавку (ОКД). Использование ОКД обеспечивает содержание в ВШ основных компонентов в пределах требований ТУ 14-11-187-86 (табл. 1).

Таблица 1

Усредненный химический состав ванадиевого шлака, масс. %

Вариант технологии	V ₂ O ₅	Fe _{общ.}	MnO	TiO ₂	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	P
Без ОКД	23,6	26,03	14,1	8,47	1,82	2,14	10,86	2,72	3,97	0,013
	24,7	-	13,72	9,02	1,74	3,53	10,85	-	3,86	0,02
С использованием ОКД	23,1	26,3	13,08	7,52	1,96	2,16	13,13	2,53	4,36	0,013
	21,8	-	11,66	-	2,33	-	12,22	-	-	0,02
Требования ТУ 14-11-178-86 по маркам шлака	не менее	мет. включения, не более	не более		не более		не более			не более
ШВД-1	18	15	12	-	3,0	-	20	-	-	0,07
ШВД-2	16	15	12	-	1,5	-	20	-	-	0,07
ШВД-3	16	15	12	-	3,0	-	20	-	-	0,08
ШВД-4	13	17	-	-	-	-	-	-	-	0,12

Основные составляющие ванадиевого шлака представлены «ванадиевыми шпинелидами» и силикатами в виде оливинов и пироксенов (табл. 2). При добавке ОКД происходит уменьшение количества шпинелидной фазы за счет увеличения количества метасиликатов. Помимо минеральных фаз, ВШ содержит металлические включения в виде корольков и тонкодисперсных частиц. Наличие металлических включений оказывает влияние на физико-механические свойства, повышает плотность, снижает качество и усложняет технологию переработки ВШ. Металлические включения прочно связаны с минеральной фазой, определение их содержания, раскрытие и извлечение представляет сложную техническую задачу.

Таблица 2

Состав минеральных фаз в ванадиевом шлаке, %

Вариант технологии	V-шпинелид	Ортосиликат (оливины)	Метасиликат (пироксены)
Без ОКД	59	29	12
С использованием ОКД	55	30	15

Существуют различные методы оценки содержания металлических включений в ВШ, но они не всегда обеспечивают воспроизводимость результатов. При определении содержания металлических включений путем расплавления проб ВШ с ОКД в среднем удается осадить от

5,75 до 10,63%, а из проб без ОКД – от 7,83 до 14,46% металла. Результаты определения содержания металлических включений в различных фракциях ВШ, полученные после их измельчения, извлечения и очистки от шлака, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Содержание металлических включений в различных фракциях ванадиевого шлака

Вариант технологии получения шлака	Содержание мет. включений, % по массе во фракциях крупностью, мм				
	+30	20–30	10–20	5–10	0–5
Без ОКД	11,37–21,97	6,69–13,47	5,29–29,29	7,98–38,18	4,69–15,34
	15,62	10,70	16,58	19,62	10,44
С использованием ОКД	3,80–16,94	3,95–18,03	4,91–42,69	11,01–38,18	8,08–23,40
	8,23	8,65	19,84	21,61	13,97

В ОАО «УИМ» разработан расчетный метод определения содержания металлических включений в металлургических шлаках на основании измеренных значений кажущейся плотности чистого шлака без включений металла, металлических включений, очищенных от шлака, и представительной пробы аттестуемой партии ВШ [2]. Кажущаяся плотность принята как масса единицы объема материала без учета внешних пор, с учетом только закрытых пор, не сообщающихся с внешней средой. Кажущуюся плотность измеряют методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 8269.0–97. Систематическое измерение кажущейся плотности чистого ВШ и металловключений позволяет получить достоверные величины этих параметров в узком интервале значений и производить расчет содержания металлических включений и их зашлакованность только по результатам определения кажущейся плотности представительной пробы. Результаты определения кажущейся плотности очищенных от шлака металлических включений приведены в таблице 4. В таблице 5 приведены результаты определения кажущейся плотности ванадиевого шлака без металлических включений.

Таблица 4

Кажущаяся плотность металловключений, извлеченных из ванадиевого шлака и очищенных от него

№ пробы	Характеристика пробы: наименование, фракция, наличие ОКД	Кажущаяся плотность металлических включений, г/см ³
1	1788, фр. 3–6 мм, ОКД	6,47
2	1788, фр. 6–10 мм, ОКД	6,18
3	1787, фр. 0,5–1 мм, без ОКД	6,34
4	1787, фр. 1–2 мм, без ОКД	5,76
5	1787, фр. +6 мм, без ОКД	6,79
6	1787, фр. 3–5 мм, без ОКД	6,69
7	1787, фр. 6–10 мм, без ОКД	6,61
8	1788, фр. +3,2 мм, ОКД	6,62
9	№ 1, фр. 0–5 мм, ОКД	6,79
10	№ 4, фр. 0–5 мм, ОКД	6,69

Таблица 5

Кажущаяся плотность ванадиевого шлака без металлических включений

№ пробы	Характеристика пробы: наличие ОКД	Кажущаяся плотность ванадиевого шлака, г/см ³
1	без ОКД	2,60
2	без ОКД	3,91
3	с использованием ОКД	2,95
4	с использованием ОКД	3,07
5	с использованием ОКД	3,15

Усредненные величины кажущейся плотности для представительной пробы материала обозначены как $\rho = \rho^k$. При этом величины кажущейся плотности оксидной составляющей ВШ ($\rho_{\text{вш}}^k$) и металловключений (ρ_m^k) без шлаковой составляющей считаются константами и определены заранее.

Примем за неизвестную величину X долю (по объему пробы ВШ или скрапа), занимаемую шлаком. Тогда величина $(1 - X)$ – доля (по объему), занимаемая в пробе металлом. При этом справедливо соотношение:

$$\rho_{вш}^к \cdot X + \rho^к(1 - X) = \rho^к. \quad (1)$$

Решив это уравнение относительно X , получим:

$$X = \frac{\rho^к - \rho^к}{\rho^к - \rho_{вш}^к}. \quad (2)$$

Масса ванадиевого шлака ($M_{вш}$) в пробе материала объемом V_n и массой M_n равна:

$$M_{вш} = V_n X \rho_{вш}^к = V_n \cdot \rho^к \cdot \frac{\rho^к - \rho^к}{\rho^к - \rho_{вш}^к}. \quad (3)$$

При V_n , равном 1 см^3 , величина $M_{вш}$ составит:

$$M_{вш} = \rho^к \cdot \frac{\rho^к - \rho^к}{\rho^к - \rho_{вш}^к}. \quad (4)$$

Аналогичным образом масса металловключения (M_m) в куске объемом 1 см^3 равна:

$$M_m = V_n \cdot (1 - X) \rho^к = \rho^к \cdot \frac{\rho^к - \rho^к}{\rho^к - \rho_{вш}^к}. \quad (5)$$

Рассчитывать обе величины – $M_{вш}$ и M_m – по уравнениям необязательно, поскольку они связаны с известной величиной массы куска (M_n) равенством:

$$M_m + M_{вш} = M_n. \quad (6)$$

Поэтому, вычислив, например, величину $M_{вш}$, значение M_m можно определить по разности: $M_m = M_n - M_{вш}$.

Содержание металла в пробе (C_m , % по массе) составит при этом:

$$C_m = \frac{M_m}{M_{вш} + M_m} \cdot 100 = \frac{M_m}{M_n} \cdot 100. \quad (7)$$

Если проба – извлеченный скрап, то усредненную характеристику его зашлакованности ($C_{вш}$, % по массе) можно вычислить по формуле:

$$C_{вш} = \frac{M_{вш}}{M_{вш} + M_m} \cdot 100 = \frac{M_{вш}}{M_n} \cdot 100. \quad (8)$$

Величины $C_{вш}$ и C_m связаны равенством:

$$C_{вш} + C_m = 100\%. \quad (9)$$

Поэтому, вычислив для скрапа, например, величину C_m , величину $C_{вш}$ можно определить по приведенным формулам.

На рисунке показан график изменения содержания металла в ванадиевом шлаке для различных значений кажущейся плотности шлака.

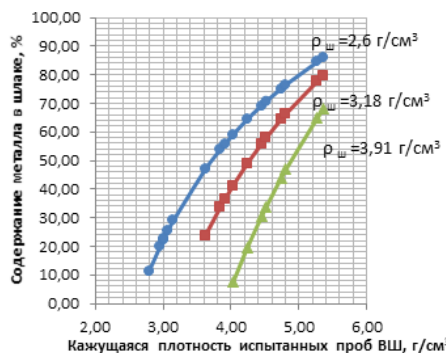


Рис. Изменение содержания металла в шлаке от его кажущейся плотности при плотности чистого металла $6,5 \text{ г/см}^3$

В стандартах на продукцию из шлаков приняты три основные плотностные характеристики: истинная плотность (плотность при нулевой пористости), средняя (объемная) плотность, учитывающая закрытую и открытую пористости, и насыпная плотность. Истинная плотность «чистого» ВШ ($\gamma_{вш}$) по усредненным результатам испытаний находится в пределах $4,11 \div 4,27 \text{ г/см}^3$. По величине истинной плотности ВШ можно отнести к тяжелым материалам [3]. Для изученных образцов ВШ усредненная характеристика средней плотности находилась в интервале $2,67 \div 3,42 \text{ г/см}^3$. По параметрам истинной и средней плотности материала рассчитаны значения пористости исследованных проб ВШ, которая составила $16,8 \text{--} 42,8\%$. Насыпная плотность для

исследуемых проб ВШ различной крупности составила 1650–1820 кг/м³. Плотностные характеристики ВШ служат для расчета вместимости транспортных средств, бункеров, складов и т. д.

Для выбора типа дробилок и мельничного оборудования необходимо иметь прочностные характеристики материала. Измерения прочностных характеристик ВШ проводили с пробами, полученными с добавками ОКД и без них. Предел прочности ВШ определяли по ГОСТ 8269.0-97 на гидравлическом прессе EDZ-40 с усилием сжатия 400 кН. Предел прочности на сжатие образца (кг/см²) определяли с точностью до 10 кг/см² по формуле:

$$R_{сж} = P/F, \quad (10)$$

где P – разрушающее усилие, кг; F – площадь поперечного сечения образца, см². За результат принимали среднеарифметическое значение семи параллельных измерений. Результаты испытаний двух проб товарного ВШ приведены в таблице 6.

Таблица 6

Предел прочности образцов ВШ (площадь сечения 1 см²), испытанных по ГОСТ 8269.0-97

Вариант технологии получения шлака	Усилие разрушения образца, кг/см ²	Предел прочности на сжатие кг/см ² (среднее)
Без использования ОКД	610–900	774
С использованием ОКД	410–600	495

Дробимость ВШ определяли по ГОСТ 8269.0-97 в цилиндре в сухом состоянии. Результаты испытания проб ВШ приведены в таблице 7.

Таблица 7

Дробимость ВШ в цилиндре

Вариант технологии получения шлака	Показатель дробимости ВШ, доля (%) для фракции крупностью, мм		
	5–10	10–20	20–40
Без использования ОКД	20,3	22,3	25,5
С использованием ОКД	27,5	28,5	31,8

Значения прочности и показатели дробимости достаточно высокие для обоих видов ВШ, что обеспечивает транспортировку и перегрузки без разрушения. Прочность ВШ без использования ОКД существенно выше, а показатели дробимости ниже, чем для ВШ с использованием ОКД. Это говорит о том, что ВШ с добавкой ОКД легче поддается механической переработке – дроблению, измельчению, что обеспечивает лучшее вскрытие металлических включений. При извлечении из шлака они менее зашлакованы.

Таким образом, результаты испытаний основных физико-механических и технологических свойств позволяют выполнить технологическую оценку ВШ для его дальнейшей переработки и использования.

Список литературы

1. Совершенствование методики разделки ванадиевого шлака для химического анализа и определения металлов-включений, разработка рекомендаций по технологии и оборудованию для реконструкции отделения шлакоподготовки: отчет о НИР № Д1776/07 от 30.10.2007. Екатеринбург: УИМ, 2008. 56 с.
2. Исследование физико-механических и технологических свойств ванадиевого шлака и металловключений в нем: отчет о НИР 02-09п. Екатеринбург: УИМ, 2009. 48 с.
3. Ржевский В. В., Новик Г. Я. Основы физики горных пород: учебник для вузов. М.: Недра, 1984. 359 с.

ВАРИАНТЫ ПОВЫШЕНИЯ АКТИВНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ВАННЫ ФЕРРОСПЛАВНОЙ ЭЛЕКТРОПЕЧИ

А. П. Шкирмонтов

(ИД «Панорама», г. Москва, Россия, *aps-panor@yandex.ru*)

Особенности способа выплавки ферросплавов углеродотермическим процессом заключаются в том, что электропечь работает в смешанном режиме выделения тепла, как в режиме дуги, так и в режиме сопротивления. Данное обстоятельство усложняет углеродотермический процесс, так как электрический режим и технология выплавки взаимосвязаны и в значительной мере определяются составом шихтовых материалов, их удельным электросопротивлением и особенностями конструкции печи. С повышением мощности ферросплавных печей и ухудшением качества рудных материалов отмечается снижение энерготехнологических параметров выплавки.

Также с повышением мощности ферросплавных печей наблюдается такое негативное явление, как увеличивающийся разрыв между активной мощностью в ванне печи для технологического процесса и установленной мощностью трансформаторов, что не позволяет достичь высоких технико-экономических показателей и ограничивает производительность ферросплавных агрегатов. Одной из основных причин этого является снижение активного сопротивления ванны ферросплавной печи с увеличением мощности печных трансформаторов [1]. Повышение активного сопротивления ванны ферросплавной электропечи позволяет увеличить рабочее напряжение, коэффициент мощности, электрический КПД и мощность в ванне печи.

Наиболее широкое применение для решения данной проблемы получило использование, наряду с коксиком, различных углеродистых восстановителей с повышенным удельным электросопротивлением в виде полукоксов, бурых углей, каменного угля и других материалов. Максимальный эффект от такого использования составляет 5–17% [2].

Известно, что вдувание природного газа через полые самообжигающиеся электроды при выплавке ферросиликомарганца повышает активное сопротивление ванны на 12%, а при вдувании парогазовой смеси в полые электроды при выплавке ферросилиция увеличивает сопротивление ванны на 20%. При этом улучшается электрический режим (коэффициент мощности, электрический КПД, мощность в ванне печи), но возрастает количество отходящих газов [3].

Для повышения сопротивления ванны был проведен анализ критерия электрического подобия (ЭП), который был введен для расчета величины напряжения ферросплавных печей [4]:

$$\text{ЭП} = (U_{\text{нф}} \cdot d_3) / (I_3 \cdot \rho) \text{ или } R_{\text{в}} \cdot d_3 = \text{ЭП} \cdot \rho \equiv \text{ЭП}', \quad (1)$$

где $U_{\text{нф}}$ – полезное фазное напряжение; ρ – удельное электросопротивление ванны печи; I_3 – сила тока электрода; d_3 – диаметр электрода; $R_{\text{в}}$ – полезное сопротивление ванны.

Из-за трудности разграничения величин ЭП и ρ обычно для расчетов используют комплексный параметр (ЭП· ρ). Однако улучшение параметров печей (при условии $d_3 = \text{const}$) может происходить собственно за счет повышения удельного электросопротивления ванны, а также благодаря увеличению критерия ЭП. В связи с тем, что перечисленные технологические мероприятия в основном имеют эффект не более 20–25%, то в качестве другого фактора увеличения сопротивления ванны следует исследовать повышение критерия ЭП. Для этого рассматривали одноэлектродный вариант ферросплавной печи, а именно участок реакционной зоны «электрод – подина», как проводник с током (рис. 1).

Учитывая, что сопротивление ванны характеризуется длиной (h) и сечением токопровода (S): $R_{\text{в}} = \rho \cdot h / S$, можно выразить данные параметры в относительных величинах, через диаметр электрода соответствующей печи следующим образом:

$$h = \ell' \cdot d_3, \quad (2)$$

$$S = \ell'' \cdot d_3 \cdot d_3, \quad (3)$$

где ℓ' – коэффициент подобия длины путей тока; ℓ'' – коэффициент подобия сечения токопровода.

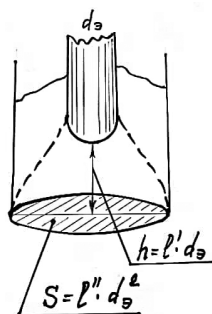


Рис. 1. Схема реакционной плавильной зоны печи как проводника с током, которая характеризуется относительными величинами длины и сечения токопровода, выраженными через диаметр электрода (одноэлектродный вариант)

Используя выражения (1) – (3), может быть получено выражение как другая форма критерия ЭП, что было показано в работах [5–7]. Данная форма критерия ЭП, которая характеризуется через относительные величины: длину (l') и сечение (l'') подэлектродного пространства или реакционной плавильной зоны ферросплавной печи как проводника с током, имеет вид:

$$\text{ЭП} = l'/l'' \quad (4)$$

Основными условиями повышения критерия ЭП, как следует из выражения (4), являются: уменьшение сечения токопровода (технологическое сжатие) реакционной плавильной зоны под электродом; увеличение относительного подэлектродного промежутка «электрод – подина»; комбинированное использование двух технических решений по приведенным пунктам.

Рассмотрим уменьшение сечения токопровода «электрод – подина». Меньшую площадь проводящей подины, по сравнению с традиционной круглой ванной, имеют ферросплавные печи с треугольной ванной, печи с копильником в подине (с охлаждением), печи с радиальной ванной и другие варианты печей определенной сложности [3].

Другим условием повышения критерия ЭП является увеличение длины путей тока или расстояния «электрод – подина», которое выражено через диаметр электрода. Из практики работы ферросплавных электропечей, использующих углеродотермический процесс, известно, что подэлектродный промежуток (электрод – подина) в ванне в основном не превышает величину диаметра электрода. На основании собранных и систематизированных данных о величине подэлектродного промежутка получено, что это в основном соответствует диапазону 0,60–0,85 диаметра электрода [7].

Для улучшения энерготехнологических параметров выплавки и повышения критерия ЭП, с целью увеличения сопротивления ванны необходимо перейти выявленный диапазон величины традиционного подэлектродного промежутка в сторону его увеличения.

Для подтверждения данного положения были проведены исследования по увеличению подэлектродного промежутка на электролитической модели ванны ферросплавной электропечи (одноэлектродный вариант) по методике работы [6]. В качестве электролита был использован раствор хлористого натрия с концентрацией 2 г/дм³. При этом выполнялись следующие условия: $d_э = \text{const}$; температура раствора – const; $\rho = \text{const}$; сила тока электрода $I_э = 1$ А; заглубление электрода в электролит $\Delta h = 1d_э$. Далее при тех же условиях была измерена величина удельного электросопротивления электролита (ρ), которая составила 231 Ом·см. Данное обстоятельство решило вопрос о разделении комплексной величины ($\text{ЭП} \cdot \rho$) на составляющие. Поэтому были получены численные значения критерия ЭП в зависимости от величины относительного подэлектродного промежутка для одноэлектродной ванны модели ферросплавной печи:

$h/d_э = l'$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,5	4,0
Критерий ЭП	0,130	0,169	0,212	0,238	0,264	0,290	0,316

Таким образом, практически было показано, что возможно увеличение активного сопротивления ванны, благодаря повышению критерия ЭП, при этом получено численное значение критерия ЭП при различной величине подэлектродного промежутка (электрод – подина).

Для проверки этого положения были проведены серии кампаний по выплавке 45%-ного ферросилиция с традиционным и с увеличенным подэлектродным промежутком. Выплавку проводили в одноэлектродном варианте печи с подводом тока к подине и к графитированному электроду.

Используемая мощность составляла до 290 кВ·А. Диаметр графитированных электродов — 150 мм. Подина ванны рабочего пространства печи размером 500×500 мм была выложена из углеродистых блоков (схема I).

Особенность конструкции опытной печи по схеме II состояла в том, что ванна печи при этих же размерах в плане по футеровке имела в подине копильник (рис. 2) и использовалась для одноэлектродного варианта выплавки. Стенки копильника имели футеровку из малоэлектропроводного материала и дополнительное охлаждение. При этом только основание копильника выкладывали из углеродистых блоков. Тем самым была уменьшена площадь электропроводной части подины печи.

Теплоизолирующая часть футеровки печей состояла из асбеста, шамотной крупки и шамотного кирпича, а также рабочего слоя стен из хромомagneзитового кирпича. При этом выплавку ферросилиция проводили без уменьшения заглубления электродов в шихту, так как глубина ванн печей была увеличена. Фактически ванны печей переходили в разряд ванн среднешахтных печей. Выплавку 45%-ного ферросилиция проводили на традиционной шихте с использованием кварцита, коксика и железной стружки. Заглубление электродов в шихту составляло не менее 220–260 мм (1,5–1,7) d_3 .

Сплав хорошо выходил из печи и по химическому составу (42,3–45,6% Si) соответствовал стандарту. Изменение активного сопротивления ванны при увеличении подэлектродного промежутка по двум вариантам выплавки приведено на рисунке 3. В результате при выплавке ферросилиция в ванне со сплошной проводящей подиной увеличением подэлектродного промежутка от традиционных значений 0,60–0,85 до 6 диаметров электрода получено увеличение сопротивления ванны в 2,5 раза (схема I). При выплавке в опытной печи с копильником при величине подэлектродного промежутка 4,5 диаметра электрода сопротивление ванны возросло в 4 раза и более (схема II) по сравнению с традиционной базовой величиной.

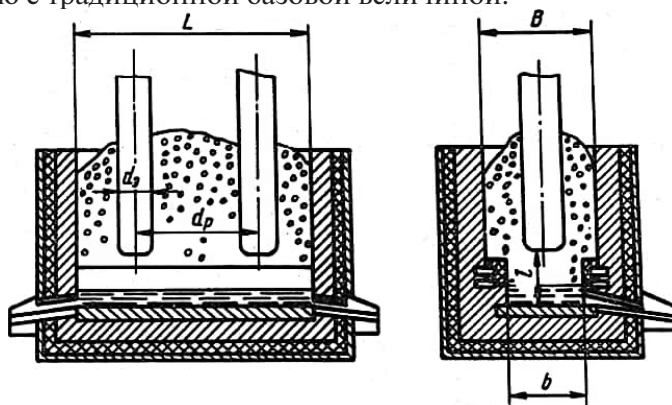


Рис. 2. Схема ферросплавной электропечи с водоохлаждаемым копильником и уменьшенной площадью проводящей подины при выплавке 45%-ного ферросилиция (одноэлектродный вариант с перегородкой)

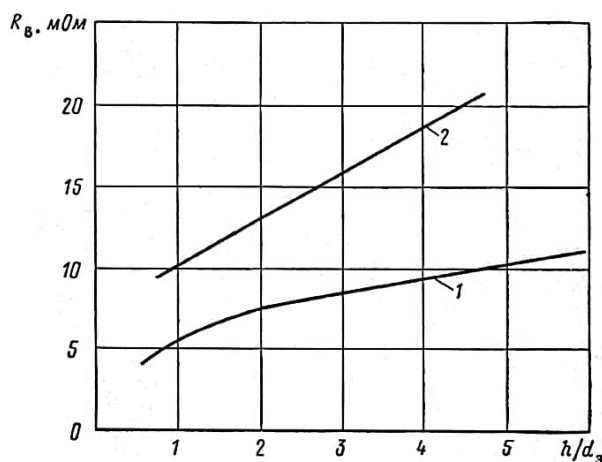


Рис. 3. Изменение сопротивления ванны печи при выплавке 45%-ного ферросилиция (одноэлектродный вариант) при увеличении подэлектродного промежутка, в печах шахтного типа по двум схемам: 1 — печь с обычной сплошной углеродистой подиной (схема I); 2 — печь с копильником и уменьшенной площадью проводящей подины (схема II)

Следовательно, суммарный эффект от двух технических решений, связанных с уменьшением сечения токопровода (технологическое сжатие) реакционной плавильной зоны под электродом и увеличением относительного подэлектродного промежутка «электрод – подина», в конечном итоге позволил получить повышение сопротивления ванны более чем в 4 раза по сравнению с традиционным базовым вариантом.

Однако для ферросплавных печей с копильником требуется решение задач теплотехнического характера, так как стенки копильника, работающие в трудных условиях, необходимо охлаждать, что отражается на удельном расходе электроэнергии. Основная трудность, связанная с печами этой конструкции, – это выбор безопасной системы охлаждения и возможность замены элементов охлаждения футеровки без остановки печного агрегата.

Выводы. Рассмотрены варианты значительного повышения активного сопротивления ванны ферросплавной электропечи при увеличении подэлектродного промежутка свыше традиционной величины – 0,60–0,85 диаметра электрода. Получено, что выплавка 45%-ного ферросилиция в опытной печи со сплошной углеродистой подиной при увеличении подэлектродного промежутка до 6 диаметров электрода приводит к повышению сопротивления ванны в 2,5 раза; при выплавке в печи с копильником и уменьшенной площадью проводящей подины сопротивление ванны возрастает в 4 раза при величине подэлектродного промежутка 4,5 диаметра электрода.

Список литературы

1. Жучков В. И., Розенберг В. Л., Елкин К. С., Зильберг Б. И. Энергетические параметры и конструкции рудовосстановительных электропечей. Челябинск: Металл, 1994. 192 с.
2. Шкирмонтов А. П. Углеродистые восстановители с повышенным удельным электросопротивлением и параметры выплавки ферросплавов в электропечах // Электроцех. 2018. № 1–2. С. 22–37.
3. Шкирмонтов А. П. Конструктивные технические решения повышения активного сопротивления ванны ферросплавной электропечи // Электроцех. 2017. № 11. С. 19–25.
4. Микулинский А. С. Определение параметров руднотермических печей на основе теории подобия. М. – Л.: Энергия, 1964. 87 с.
5. Микулинский А. С., Шкирмонтов А. П. Возможность повышения сопротивления ванны руднотермической электропечи за счет увеличения подэлектродного промежутка // Электротехническая промышленность. Сер. Электротермия. 1979. Вып. 5. С. 9–10.
6. Шкирмонтов А. П. Разработка теоретических основ и энерготехнологических параметров выплавки ферросплавов с увеличенным подэлектродным промежутком // Металлург. 2009. № 5. С. 57–62.
7. Шкирмонтов А. П. Роль подэлектродного промежутка в ферросплавной печи в улучшении энерготехнологических параметров выплавки углеродотермическим процессом // Электрометаллургия. 2017. № 6. С. 24–31.

УДК 669.184

РЕЗУЛЬТАТЫ И НАПРАВЛЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ФОСФОРИСТЫХ ЧУГУНОВ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИИ

*Д. А. Лубяной¹, Е. Ю. Пудов¹, Е. Г. Кузин¹, В. П. Горбачев¹, А. В. Маркидонов²,
Ю. Н. Соина-Кутышева²*

*(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)*

Чугун является одним из важнейших конструкционных материалов, поэтому ему всегда уделялось большое внимание. Система работы по выполнению перспективных новых технологий

в 1980–90-е годы по чугунолитейному направлению традиционно производилась по схеме: академическая наука – ИМЕТ РАН и Институт металлургии Уральского отделения РАН; отраслевая наука – ЦНИИТМАШ, ЦНИИЧермет, УИМ, ДОННИИЧермет; вузовская наука – СМИ, УПИ, МИСИС; мощная заводская наука – ОАО «ЗСМК», ОАО «КМК» и другие предприятия. Такая схема позволила получить и внедрить, например на ОАО «ЗСМК», целый комплекс технологий, позволяющих значительно повысить качество изделий из чугуна [1–3]. Значительный задел от фундаментальных исследований, выполненных совместно УПИ, СМИ и ОАО «ЗСМК», позволил разработать и внедрить целый комплекс металлургических технологий, позволивших в разы снизить расход сменного металлургического оборудования и достичь лучших мировых показателей. В результате чего ОАО «ЗСМК» по этим направлениям уже долгие годы занимает лидирующее положение в металлургии [4–8]. Дальнейшее увеличение качества металлургической продукции возможно только при проведении глубоких металлургических и материаловедческих исследований на чугунах, легированных титаном и ванадием. Исчерпывающая информация по направлению производства чугунов, легированных ванадием и титаном, в нашей стране почти за вековой период по всем научным школам страны представлена в последней фундаментальной обобщающей работе Г. Б. Садыхова [9].

Однако в настоящее время ситуация в Сибирском регионе значительно осложнилась. Это вызвано следующими причинами. На ОАО «ЗСМК» в течение последних 10 лет полностью ликвидированы исследовательские подразделения ЦЗЛ. В СибГИУ полностью прекращен выпуск бакалавров и магистров по направлению «Литейное производство». Вследствие этого не только не внедряются новые разработки, но существует реальная возможность утратить те позиции, которые были наработаны ранее. Необходимо в существующих условиях найти новую оптимальную схему (существенно адаптировать предыдущую) для создания новых перспективных технологий. Первый положительный результат сотрудничества в Сибирском регионе, оптимального сочетания академической и вузовской науки можно найти в работе ИМЕТ РАН и Прокопьевского филиала КузГТУ [10]. В данной работе рассмотрен положительный опыт получения фосфористых чугунов из отходов и приведены результаты внедрения фосфористых чугунов с нейтрализацией вредного влияния фосфора. Для разработки новых технологий по оптимальной схеме целесообразно создать при филиале КузГТУ в г. Прокопьевске небольшую мобильную творческую группу (лабораторию) для расширения объемов использования технологий [1–8, 10] и временный творческий коллектив с сотрудниками ИМЕТ РАН, лабораториями вузов и НИИ Екатеринбурга, для которых это направление будет интересным. В случае положительных результатов возможно создание представительства ИМЕТ РАН, а также других организаций в Кузбассе. К работам по данному направлению могут присоединяться и представители уральских исследовательских центров и вузов. Предлагаемая схема работы имеет ряд преимуществ:

- оптимизируются затраты на командировки сотрудников, так как все необходимые исследования на заводах необходимо проводить этими сотрудниками, что крайне благоприятно вследствие отсутствия квалифицированных исследователей на машиностроительных и литейных предприятиях Кузбасса;
- с максимальной отдачей используется для предприятий Кузбасса уникальное исследовательское оборудование ИМЕТ РАН и уральских исследовательских центров и вузов;
- обкатываются на небольших предприятиях Кузбасса технологии, которые можно тиражировать на крупнейших предприятиях страны;
- наиболее талантливые студенты вузов Кузбасса могут найти исследовательскую работу как в КузГТУ, так и в лучших исследовательских центрах РАН.

Реализация данных предложений позволит сохранить лидирующее положение в производстве термостойких отливок из фосфористых термостойких чугунов, легированных титаном и ванадием.

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. 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.

3. 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.
4. Лубяной Д. А. Применение резонансно-пульсирующего рафинирования для повышения качества изделий из чугуна // Литейщик России. 2004. № 7. С. 30–32.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Садыхов Г. Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. № 3–4. С. 178–194.
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, article 32.

Раздел 4

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

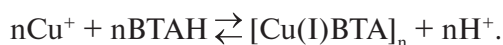
ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ РЯДА ТРИАЗОЛА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МЕДИ

А. В. Нечаев, М. Г. Иванов

(Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, a.v.nechaev@urfu.ru)

При транспортировке медной катанки для защиты от атмосферной коррозии используются различные композиции, обладающие высокой ингибирующей способностью, экономичностью и экологической безопасностью.

Эффективным ингибитором коррозии меди как в водных растворах, так и при ее атмосферной коррозии являются производные ряда триазола, в частности бензотриазол (БТАН) [1–4]. Торможение анодного растворения меди связано с образованием на поверхности меди тонкой, плотно сцепленной пленки полимерного комплексного соединения бензотриазола с ионами меди:



Для оценки защитного действия антикоррозионных препаратов, содержащих производные ряда триазола, использовался метод снятия поляризационных кривых. Поляризационные кривые снимали в 0,5 М растворе хлорида натрия на потенциостате-гальваностате ИРС-Про в потенциодинамическом режиме при линейной развертке потенциала со скоростью 2 мВ / с в трехэлектродной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Вспомогательным электродом служила платина, электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод, рабочим электродом – цилиндрические стержни из меди марки М00 диаметром 8 мм, длиной 16 мм с суммарной рабочей площадью 4 см², изолированные фторопластовой оболочкой. Коррозионные испытания проводили на медных образцах длиной 150 мм и диаметром 8 мм в камере солевого тумана Ascott 120 Plus при постоянной влажности воздуха над 0,5 М раствором NaCl.

Электрохимические исследования показали, что в отсутствие на поверхности металла ингибирующих пленок анодные поляризационные кривые для меди (рис. 1) имеют вид, характерный для активного растворяющегося металла с последующей пассивацией. Погружение образца медной катанки на 15 секунд в 2,5% раствор олеата калия приводит к снижению максимума анодной плотности тока лишь с 400 до 280 А/м², что указывает на торможение процесса ионизации меди в присутствии ингибирующих веществ.

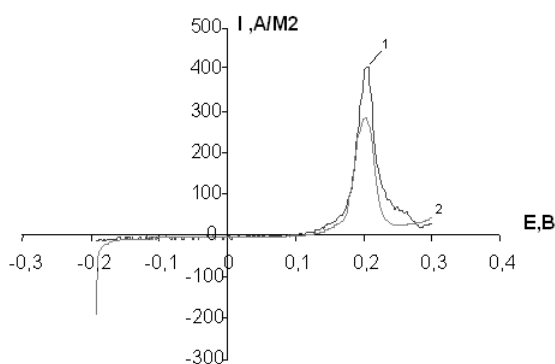


Рис. 1. Поляризационные кривые для меди в 0,5 М NaCl:
1 – чистый металл; 2 – металл, покрытый пленкой в растворе 2,5% олеата калия

Циклические поляризационные кривые для меди, снятые в 0,5 М растворе хлорида натрия для прямого и обратного хода поляризационной кривой с достижениями начального значения потенциала поляризации (рис. 2), показывают, что в растворе хлорида натрия медный электрод ведет себя практически обратимо. Высота анодного и катодного пиков и площади под кривыми достаточно близки, что может свидетельствовать о восстановлении продуктов анодного растворения меди при обратном ходе поляризационной кривой.

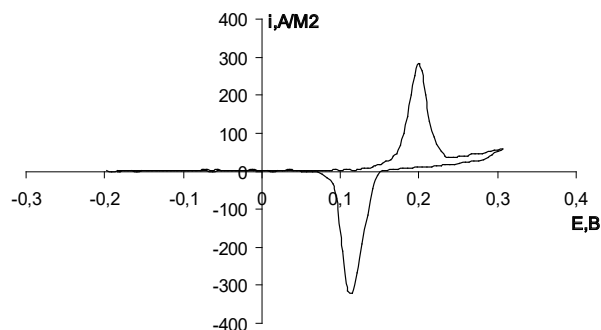


Рис. 2. Прямой и обратный ход поляризационной кривой для меди в 0,5 М NaCl

Состав поверхностной пленки, образующейся на поверхности медного электрода, определяется характером поляризации. При поляризации электрода, от стационарного потенциала до потенциала максимума анодного тока, на поверхности формируется осадок желтовато-коричневого цвета, состоящий, по всей видимости, из малорастворимого хлорида меди (I). При поляризации же медного электрода, от потенциала $-0,8$ В до потенциала максимума анодного тока, на поверхности образуется осадок черного цвета, состоящий, по данным рентгенофазового анализа, из Cu_2O и CuO .

Для защиты меди от атмосферной коррозии исследовали различные ингибирующие композиции, содержащие в своем составе только один толилтриазол или бензотриазол, а также композиции, содержащие в своем составе в качестве ингибитора уже оба из указанных выше веществ. Нанесение на поверхность медного электрода пленки ингибирующих композиций по-разному влияет на кинетику электродных реакций. Так, влияние пленок ингибиторов на катодный процесс в области реакции восстановления кислорода не существенно. В то же время скорость реакции анодного растворения меди уже ощутимо зависит от наличия на поверхности электрода защитной пленки.

На рисунке 3 представлены последовательно снятые, без вынимания электрода из раствора, потенциодинамические поляризационные кривые для медного электрода, предварительно обработанного путем распыления ингибирующей композиции СС30FM, содержащей толилтриазол, из форсунки на заводской установке по производству медной катанки.

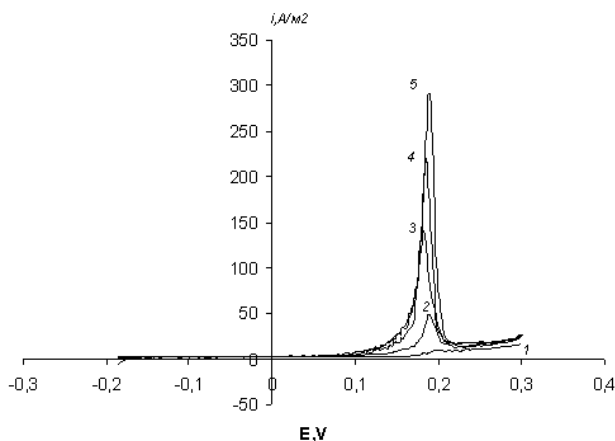


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые в 0,5 М NaCl для меди, ингибированной композицией с толилтриазолом

Как видно из рисунка 3, анодная поляризационная кривая смещается в область положительных потенциалов при одновременном снижении скорости анодного процесса растворения меди по предельному току в 10–20 раз по сравнению с чистой медью.

Присутствие ингибирующей защитной пленки на поверхности медного электрода обуславливает исчезновение участка активного растворения меди на анодной поляризационной кривой (кривая 1). Повторное, без извлечения электрода из раствора, снятие поляризационной кривой на том же самом электроде приводит уже к появлению максимума анодного тока (кривая 2).

Причем при дальнейшем увеличении числа снимаемых поляризационных кривых (кривые 3, 4) величина предельного анодного тока возрастает и приближается к величине предельного тока растворения чистой меди.

Введение в состав композиций бензотриазола также способствует снижению скорости анодного растворения меди и уменьшению величины предельного тока. На рисунке 4 представлены поляризационные кривые для меди, обработанной различными ингибиторами.

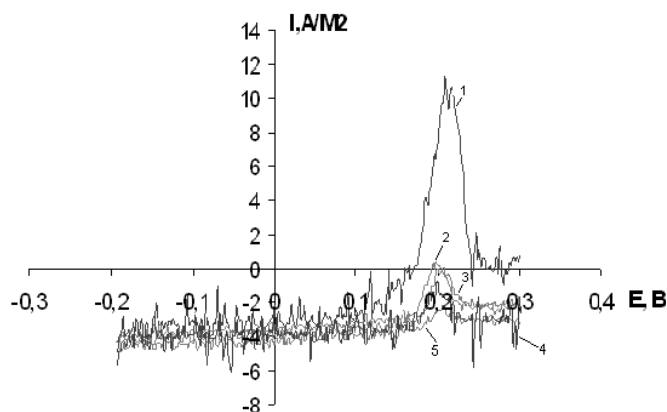


Рис. 4. Поляризационные кривые для меди в 0,5 М NaCl, обработанной ингибирующими композициями: 1 – 0,5% бензотриазола, 3,6% изопропанола; 2 – 10,8% раствор композиции СС30FM; 3 – 0,5% бензотриазола, 3,6% изопропанола + 10,8% СС30FM; 4 – 2,5% олеата калия, 1% бензотриазола, 3,6% изопропанола, 0,125% ПАЦ-В; 5 – 0,5% бензотриазола, 3,6% изопропанола + 2,5% олеата калия, 1% бензотриазола, 3,6% изопропанола, 0,125% полианионной целлюлозы

Использование бензотриазола, композиции СС30FM и раствора олеата калия с бензотриазолом приводит к существенному снижению максимума анодной плотности тока на поляризационных кривых по сравнению с чистой медью. Но более эффективным оказалось введение в состав ингибирующей композиции на основе олеата калия, содержащей бензотриазол, полианионной целлюлозы ПАЦ-В, снижающей максимум анодной плотности тока практически до нуля (рис. 4, кривая 4), что свидетельствует о значительном влиянии ПАЦ-В на повышение коррозионной стойкости меди. Причем в области концентраций 0,125% – 0,25% ПАЦ-В поляризационные кривые близки друг к другу.

Электрохимические исследования показали, что композиции на основе ПАЦ-В, содержащие (рис. 4) 2,5% олеата калия, 1% БТА, 3,6% изопропанола и 0,125% ПАЦ-В, приводят к большему снижению максимума анодной плотности тока на анодных поляризационных кривых по сравнению со стандартным 10,8% раствором композиции СС30FM, 0,5% раствором БТА, 3,6% ИПС и комбинированным покрытием с предварительным нанесением защитной пленки из 0,5% БТА, 3,6% ИПС, а затем уже из 10,8% раствора композиции СС30FM.

Для сравнения сняты поляризационные кривые для меди, обработанной по аналогичной методике: сначала 0,5% раствором БТА, 3,6% ИПС, затем раствором, содержащим 2,5% олеата калия, 1% БТА, 3,6% изопропанола и 0,125% ПАЦ-В. В этом случае наблюдается наименьший максимум анодной плотности тока, что говорит о высшем защитном эффекте данной композиции при использовании комбинированного способа нанесения защитного покрытия на медную катанку.

Результаты электрохимических измерений согласуются с данными коррозионных испытаний. Очаги коррозии на образцах медной катанки, обработанных ингибирующей композицией на основе СС30FM без бензотриазола, при форсированном режиме коррозионных испытаний в камере солевого тумана Ascott 120 Plus появлялись уже на вторые сутки, в то время как на образцах, обработанных окунанием в раствор ингибирующей композиции, содержащей дополнительно бензотриазол, – на 3–4-е сутки, а в растворе олеата калия с добавлением 1% бензотриазола и 0,15% ПАЦ-В – на 5–6-е сутки. Из исследованных составов ингибирующих композиций лучшие результаты достигнуты для ингибирующей композиции, содержащей 2–2,5% солей жирных кислот с добавкой 1% бензотриазола, 3,5–4% ИПС и 0,125–0,25% ПАЦ-В, а также для комбинированного способа, при котором образцы медной катанки предварительно обрабатывали

0,5% раствором бензотриазола в ИПС, а затем уже вышеуказанной композицией с ПАЦ-В. В этом случае очаги коррозии при ежедневном опрыскивании образцов соевым туманом появлялись на образцах медной катанки лишь на 8–9-е сутки.

Коррозионные испытания, проведенные в заводских условиях в термовлагокамере при различных температурах, также показали значительное увеличение защитной способности ингибирующих композиций, содержащих в своем составе бензотриазол и полианионную целлюлозу ПАЦ-В.

Комплекс проведенных исследований по выбору ингибирующих композиций в условиях моделирования атмосферной коррозии меди показал возможность надежной защиты медной катанки от коррозии при ее транспортировке в экстремальных погодных условиях.

Список литературы

1. Алшыбеева А. И., Левин С. З., Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968.
2. Цыганкова Л. Е., Румянцев Ф. А., Вигдорович В. И., Бернацкий П. Н. Коррозия меди, покрытой масляной пленкой, в растворах, содержащих ингибиторы // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 2. С. 24–27.
3. Цыганкова Л. Е., Румянцев А. Ф. Влияние масляного покрытия и анионного состава электролита по ингибированию коррозии меди бензотриазолом в кислых средах // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 12. С. 31–36.
4. Кузнецов Ю. И., Агафонкин М. О., Шихалиев Х. С. и др. Адсорбция и пассивация меди триазолами в нейтральных водных растворах // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 7. С. 33–39.

УДК 669.715:621.74

КОМПЛЕКСНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

*В. М. Скачков¹, Л. А. Пасечник¹, С. П. Яценко¹, С. А. Бибанаева¹,
Н. А. Сабирзянов¹, В. Т. Суриков¹, Б. В. Овсянников²*

(1 – ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, skachkov@ihim.uran.ru;

2 – ОАО «КУМЗ», г. Каменск-Уральский, Свердловская обл., Россия, ovsyannikovBV@kumw.ru)

В алюминий и его сплавы скандий, титан, цирконий и другие легирующие добавки чаще всего вводят в виде стандартных лигатур с конкретным содержанием, например, скандия в алюминии $2,0 \pm 0,3$ масс. % (изготавливается по ТУ 11-01-01-2001), а массовая доля примесей не более 0,25%. Для растворения лигатур необходимы повышенная температура и интенсивное перемешивание, при этом неизбежно происходят потери алюминия и вводимых компонентов (шлак, угар). В свое время разработан [1] и опробован способ получения лигатуры и алюминий-скандиевых сплавов методом инъекции технологических порошков в алюминиевый расплав. Эта технология отработана в промышленных условиях и показала возможность масштабного получения алюминиевых сплавов, при этом отмечена дополнительно хорошая очистка сплава от вредных примесей (H, Na, Cu, Si и др.). Синтез лигатур методом высокотемпературных обменных реакций обычно проводят во фторидно-хлоридном расплаве щелочных и / или щелочноземельных металлов, содержащих соединения соответствующих вводимых элементов, взаимодействующих с металлическим алюминием при температурах не менее 800–900 °С.

Ведутся исследования введения легирующих добавок непосредственно во время электроосаждения алюминия, разрабатываются высокотемпературные обменные процессы и методы синтеза для различных элементов [2–6]. Отмечено, что введение в шихту добавок трифторида алюминия (AlF_3) и / или гидрофторида калия (KHF_2) повышает извлечение металлов, и процесс можно вести при температурах <850 °С [7]. KHF_2 при разложении вносит KF в расплав и в количестве всего нескольких процентов от навески солей практически не влияет на температуру проведения

реакции. Кроме того, выделяющийся при температуре $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ фтористый водород благоприятствует удалению следов влаги из смеси солей. AlF_3 улучшает слияние глобул жидкого алюминия, и вводить его целесообразно в количестве $\leq 8\%$ от общей массы солей. Взаимная система Na^+ , K^+/F^- , Cl^- , AlF_6^{3-} имеет две эвтектики, плавящиеся при 570 и $562\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если использовать легкоплавкие эвтектики фторидов щелочных металлов, то это позволит снизить температуру синтеза вплоть до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, что значительно сокращает потери солей на испарение [8].

При изучении кинетики высокотемпературных обменных реакций из солевого расплава в разных температурных условиях установлено, что после начала плавления легкоплавких составляющих уже при $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается их взаимодействие с алюминием. Однако эта твердофазная реакция, и она быстро затухает, так как алюминий покрывается продуктами реакции. Последующее плавление металла сопровождается быстрым разрушением оксидной пленки и ускорением обменной реакции, которая, в свою очередь, также вскоре затухает из-за образующихся на жидком алюминии интерметаллидов и шлаков, затрудняющих диффузию реагентов [9]. Применение метода инъекции технологических порошков инертным газом в значительной степени устраняет эти затруднения.

Совместное восстановление алюминием соединений переходных металлов путем проведения высокотемпературных обменных реакций в хлоридно-фторидном расплаве можно проводить с высоким прямым металлургическим выходом. В лабораторных условиях был опробован метод совместного введения скандия, титана и циркония путем их восстановления алюминием из их соединений, растворенных в солевом расплаве на основе $\text{NaF}+\text{KCl}$ ($40+60$) с добавлением $\sim 5\%$ AlF_3 . В качестве прекурсоров были взяты фторид скандия (ScF_3), оксид титана (TiO_2) и гексафторцирконат калия (K_2ZrF_6), полученные из отходов глиноземного производства [10]. Средние по трем плавкам результаты представлены в таблице.

Таблица

Результаты совместного введения скандия, титана и циркония в алюминий

Элемент (прекурсор)	Содержание в сплаве, масс. %	Извлечение, %
Скандий (ScF_3)	0,354	88,50
Титан (TiO_2)	0,297	74,25
Цирконий (K_2ZrF_6)	1,575	98,44

Как видно из таблицы, сложные фторсодержащие соединения лучше подходят для проведения высокотемпературных обменных реакций, чем оксиды, но даже из оксидов достигнут вполне приличный прямой металлургический выход (титана) в алюминиевый сплав. Микрофотография полученного сплава представлена на рисунке. Среднее значение зерен сплава $50\text{ }\mu\text{м}$, видны вкрапления интерметаллических соединений крупностью до $10\text{ }\mu\text{м}$.

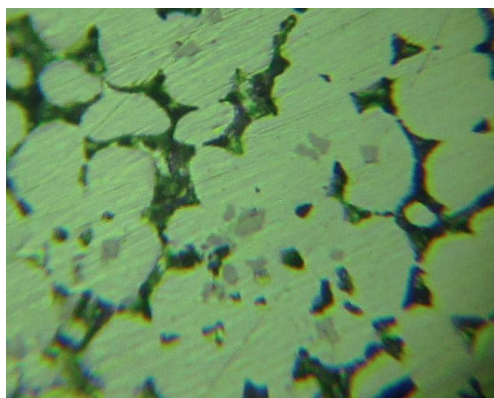


Рис. Микрофотография сплава, $\times 500$

Таким образом, показано, что комплексное легирование переходными металлами (Sc , Ti , Zr) возможно проводить, минуя стадию приготовления лигатур, методом высокотемпературных обменных реакций за одну операцию, регулируя содержание металлов в конечном продукте за счет варьирования как количества вводимых элементов в исходных солевых смесях (солевых пла-

вах — зернолитах), так и использованием для процесса восстановления различных прекурсоров. Оксиды наиболее устойчивы к воздействию жидкого алюминия, однако зачастую значительно дешевле других соединений.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

Список литературы

1. Скачков В. М., Варченя П. А., Овсянников Б. В., Яценко С. П. Инжекция технологических порошков, содержащих скандий, в алюминиевые сплавы // Цветные металлы. 2013. № 12. С. 81–86.
2. Суздальцев А. В., Зайков Ю. П., Николаев А. Ю. Обзор современных способов получения лигатур Al – Sc // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 69–73.
3. Ри Э. Х., Ри Х., Деев В. Б., Гончаров А. В. Технология получения лигатурного сплава с алюминидами редкоземельных металлов // Цветные металлы. 2018. № 4. С. 61–66.
4. Козловский Г. А., Махов С. В., Москвитин В. И., Попов Д. А. Оценка технологий производства лигатур алюминия с Ti, Zr и V из различного исходного сырья // Цветные металлы. 2017. № 3. С. 53–56.
5. Николаев А. Ю., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П. Новый способ синтеза лигатур Al-Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // Расплавы. 2020. № 2. С. 155–165.
6. Косов Я. И., Бажин В. Ю. Синтез лигатуры алюминий-эрбий из хлоридно-фторидных расплавов // Расплавы. 2018. № 1. С. 14–28.
7. Скачков В. М., Яценко С. П. Получение Sc-, Zr-, Hf-, Y-лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 22–26.
8. Skachkov V. M., Pasechnik L. A., Yatsenko S. P. Application of alkaline metal fluorides for doping of aluminum // Fluorine notes. 2018. № 2 (117). P. 3–4.
9. Махов С. В., Москвитин В. И. Современная технология получения алюминиево-скандиевой лигатуры // Цветные металлы. 2010. № 5. С. 95–97.
10. Пягай И. Н. Опыт переработки красных шламов с получением ряда ценных элементов (Sc, Zr, Y) и железосодержащего сырья для черной металлургии // Черные металлы. 2019. № 1. С. 49–54.

УДК 669.295

ФАЗОВОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПРИ СОЛЯНОКИСЛОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ШЛАМОВ ПИЖЕМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Д. Д. Бородина, К. Г. Анисонян, Ю. В. Заблоцкая, А. С. Тужилин, Г. Б. Садыхов
(Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия, kanisonyan@imet.ac.ru)*

При обогащении ильменит-лейкоксеновых руд Пижемского месторождения актуальной задачей является изучение возможности переработки шламов, которые образуются при дезинтеграции песчаников. Условно рудные шламы можно подразделить по глубине залегания руды на два типа: верхняя часть – сероцветные и нижняя – красноцветные. Первые отличаются более низким содержанием железистых минералов (до 3–4% Fe₂O₃). В красноцветах их содержание в пересчете на Fe₂O₃ достигает 10–14%. Основными компонентами шламов, помимо порообразующего кварца, являются глинистые минералы – каолин (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) и мусковит (KA₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), а также железосодержащие минералы сидерит (FeCO₃), гетит (FeOOH) и гематит. Содержание основных компонентов шлама представлено в таблице.

Таблица

Химический состав красноцветных и сероцветных шламов

Шлам	Содержание, %										
	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ _{общ}	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	MnO	P ₂ O ₅	п. п. п.
Красноцветный	52,97	2,91	11,63	18,57	0,13	0,77	4,45	0,28	0,041	0,13	7,86
Сероцветный	59,46	5,41	3,26	19,32	0,11	0,72	2,57	0,15	0,081	0,57	7,92

В шламе присутствуют в небольшом количестве титан, цирконий в виде циркона, ниобий и редкоземельные элементы. Титан находится в виде псевдорутила ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$), лейкоксена и рутила. РЗМ распределены между титановыми фазами, а также присутствуют в виде монацита. Количество шламовой фракции при дешламации сероцветных песчаников составляет 10–12%, а для красноцветных достигает 25–30%. Таким образом, решение вопроса переработки шламов позволит не только повысить комплексность использования песчаников, но и обеспечить высокие показатели по извлечению ценных компонентов из руды.

Поисковые исследования показали, что при гравитационном обогащении шламов редкие и редкоземельные элементы в основном концентрируются в тяжелой фракции, а глинистые минералы переходят в легкую фракцию, доля которой составляет около 70% от шлама. Из-за большой доли легкой фракции в ее составе теряется значительная часть редких и редкоземельных элементов. Полнота извлечения ценных составляющих из шлама может быть обеспечена при его комплексной переработке гидрометаллургическими способами. Как наиболее целесообразное направление нами выбрано солянокислотное выщелачивание шлама. При этом существенно облегчается утилизация отработанных растворов с регенерацией соляной кислоты.

Были проведены исследования по фазовому разложению при солянокислотном выщелачивании шламов в широком интервале температур (40–200 °С). Изучено поведение редкоземельных элементов. Выщелачивание проводили 20%-м раствором HCl. При высоких температурах (120–200 °С) процесс осуществляли в капсульном автоклаве (рис. 2). После выщелачивания твердый остаток отделяли от раствора фильтрованием на вакуум-филт্রে и сушили при температуре 100 °С. Степень растворения материала (потери массы навески) фиксировали взвешиванием образца до и после проведения опыта. Фазовый состав определили методами рентгенофазового анализа (РФА), а извлечение компонентов в раствор рассчитывали из данных атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Температурная зависимость потери массы при выщелачивании шламов графически представлена на рисунке 1. Как следует из приведенных данных, на кривых явно выделяются два участка: первый – в области температур 40–100 °С, а второй – в области 100–180 °С. На втором участке повышение температуры с 120 до 180 °С приводит к интенсивному растворению шламов. При температуре выщелачивания 180 °С степень растворения сероцветных и красноцветных шламов достигает 30 и 35% соответственно. Дальнейшее повышение температуры до 200 °С заметно не влияет на результаты выщелачивания. Согласно данным РФА (рис. 2), с повышением температуры выщелачивания от 40 до 60 °С происходит разложение сидерита. Его полное растворение достигается при температуре 60 °С.

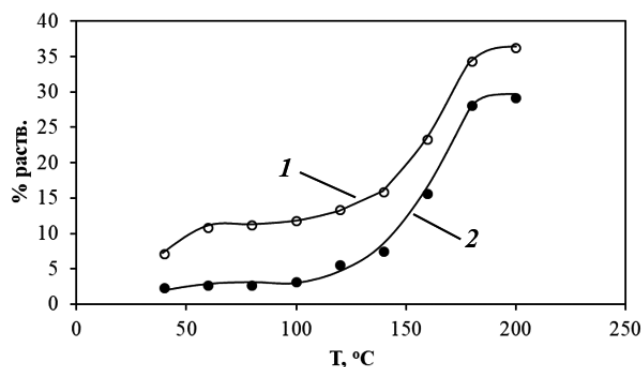


Рис. 1. Влияние температуры на потерю массы при выщелачивании шламов 10 и 20% растворами соляной кислоты: 1 – красноцветный; 2 – сероцветный

В области температур 60–100 °С происходит растворение гематита. Резкое увеличение потери массы с повышением температуры в области 100–180 °С связано с интенсивным разложением глинистых минералов. Это подтверждается повышением концентраций алюминия и калия в растворах (рис. 3). В этих высокотемпературных условиях также отмечен переход в раствор редкоземельных элементов, таких как церий, неодим и иттрий. Циркон и рутил в условиях кислотной обработки не растворяются, при этом другие титансодержащие фазы, такие как ильменит и псевдорутил, разлагаются с выделением в осадок TiO_2 со структурой рутила.

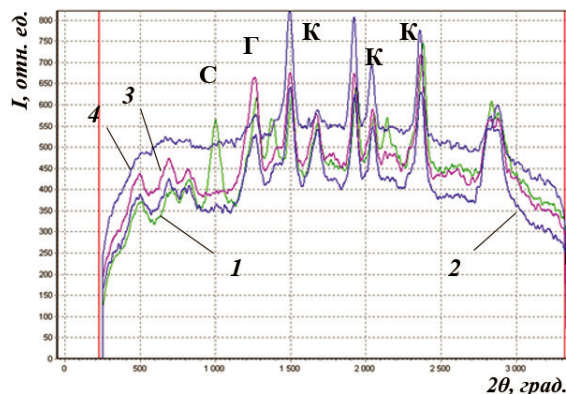


Рис. 2. РФА-анализ исходного красноцветного шлама (1) и твердых остатков его выщелачивания, полученных при температурах 60 (2), 80 (3) и 180 °С (3): С – сидерит; Г – глина; К – кварц

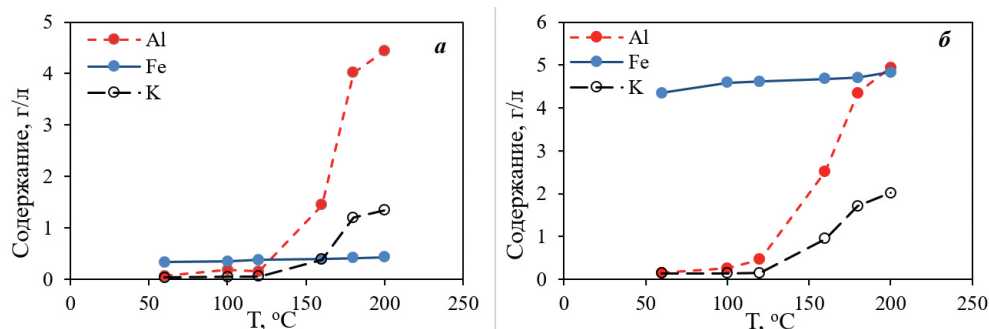


Рис. 3. Температурная зависимость разложения основных фаз шлама при выщелачивании его 20% раствором соляной кислоты: а – сероцветный; б – красноцветный

Дальнейшее изучение возможности переработки шламов, образующихся при обогащении руд Пижемского месторождения, с применением солянокислого выщелачивания предполагает определение условий выщелачивания, способствующих концентрированию редкоземельных элементов в растворе, и на основе этого разработку процесса, обеспечивающего их комплексное использование.

УДК 669.2:669.054.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ ЧЕРНОВОГО ГЛИНОЗЕМА, ПОЛУЧЕННОГО ПЕРЕРАБОТКОЙ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Т. Н. Ветчинкина, Б. Г. Балмаев, А. С. Тужилин
(Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия, tvetchinkina@yandex.ru)

Термодинамический анализ позволяет эффективно оценить основные закономерности получения безводного хлорида алюминия в реагирующей системе, применяя принцип детального равновесия, который описывает исследуемый процесс в целом как совокупность равновесных стадий. Выполнены расчеты равновесного состава системы Al-O-C-Cl-Si-Na при стехиометри-

ческом соотношении исходных компонентов и при недостатке 5 масс. % углерода с использованием программного комплекса «ТЕРРА», позволяющего моделировать химическое равновесие в многокомпонентных системах [1, 2]. Программа дает возможность представить реальный процесс, используя банк данных, который содержит сведения о термодинамических свойствах реагирующих веществ. В использованную базу данных входили газообразные (Cl, Cl₂, ClO, AlCl₂, AlCl₃, AlOCl, CO, CO₂, CCl₂, CCl₃, CCl₄, ClCO, Cl₂CO, CCl₄, O₂, NaCl, Na₂Cl₂, SiO, SiO₂, SiCl₂, SiCl₃, SiCl₄) и конденсированные (Al₂O₃, C, AlCl₃, NaCl, SiO₂) компоненты исследуемой системы. Определение равновесных составов реагирующей системы выполнялось в изобарно-изотермических условиях в интервале температур 400–2000 К с шагом 200 К при общем давлении в системе 0,1 МПа.

Результаты термодинамического расчета равновесного состава исследуемой системы Al-O-C–Cl-Si-Na, взятых в соотношении реагентов 25:25:17:150:1:1, показали, что максимальный выход целевого продукта достигается при 1000 К (рис. 1). В этом случае в конденсированной фазе отсутствует оксид алюминия. Как показали расчеты, CCl₄ и COCl₂ полностью диссоциируют при температуре 800 К, в результате увеличивается концентрация атомарного хлора и оксида углерода (рис. 1). В приведенном равновесном составе системы отсутствуют оксихлориды. Это имеет важное практическое значение, так как технология получения алюминия электролизом хлорида алюминия предъявляет высокие требования к чистоте хлоридов – содержание кислорода допускается в пределах 0,02–0,04%. При стехиометрическом соотношении исходных компонентов (рис. 1) в газовой фазе примерно до 900 К преобладает CO₂, а выше – CO.

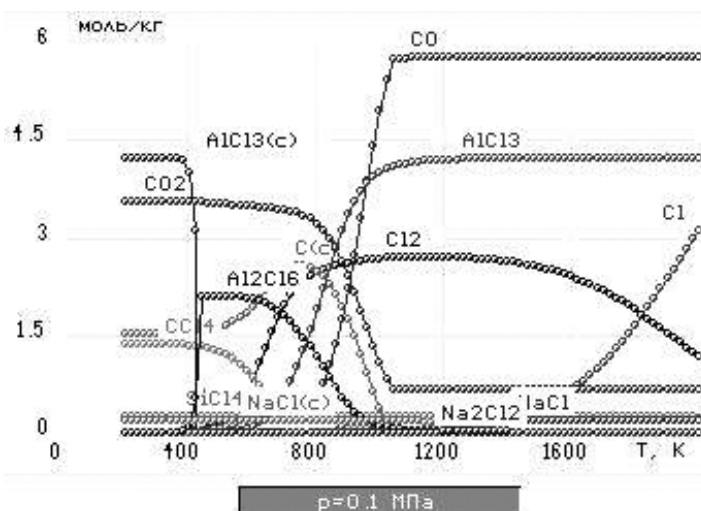
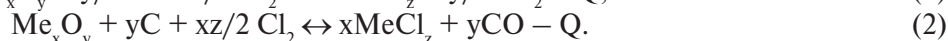
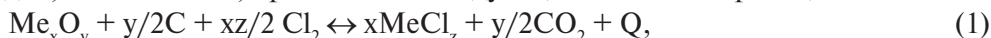


Рис. 1. Равновесные составы системы Al-O-C–Cl-Si-Na при соотношении элементов 25:25:17:150:1:1 (стехиометрия)

Хлорирование оксидов, как известно, протекает по следующим основным реакциям:



В первом случае (реакция 1) процесс хлорирования экзотермический, во втором – (реакция 2) эндотермический. При температурах ниже 900 К преобладает реакция (1), а при более высоких температурах – реакция (2) [3].

Термодинамический анализ системы Al-O-C–Cl-Si-Na при недостатке 5% углерода и соотношении исходных компонентов 21:21:7,7:91,4:1,1:1 (рис. 2) показал, что Na₂O полностью переходит в NaCl. Это позволяет проводить хлорирование оксида алюминия без накопления примесей щелочных металлов в реакционной зоне и получения печных остатков с различным отношением Al₂O₃ и SiO₂, которые можно использовать для получения алюмокремниевых сплавов. При недостатке восстановителя процесс хлорирования протекает по реакции (1), что обуславливает большее количество выхода хлорида алюминия при полном использовании хлора и преобладанием в газовой фазе CO₂.

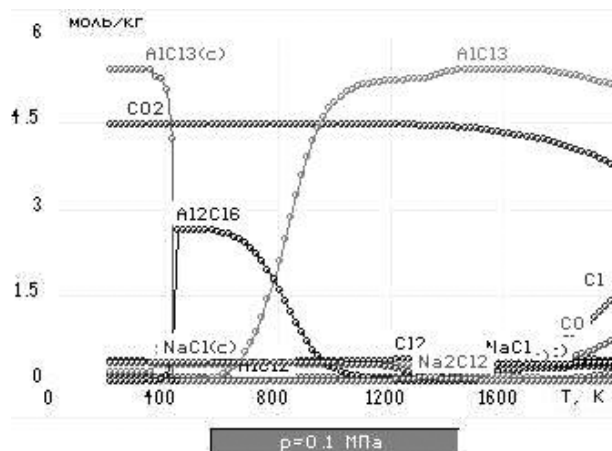
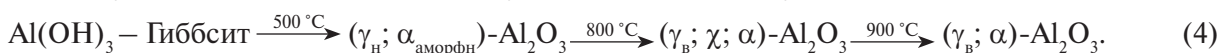
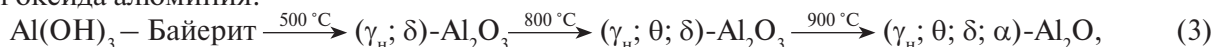


Рис. 2. Равновесные составы системы Al-O-C-Cl-Si-Na при соотношении элементов 21:21:7,7:91,4:1,1:1 (недостаток C)

Таким образом, с позиций химической термодинамики показана возможность хлорирования оксида алюминия с получением чистых хлоридов при полном использовании хлора.

Выполнены исследования по изучению влияния полиморфных превращений на реакционную способность Al_2O_3 , выделенного из гидроксида алюминия, полученного разными способами. Реакционная способность глинозема по отношению к хлору определяется фазовым составом, который обусловлен не только режимом термообработки, но и наличием в нем примесей. Рентгенофазовым и кристаллооптическим методами анализа установлено, что гидроксид алюминия, полученный по способу Байера и выделенный карбонизацией алюминатных растворов при температурах более $60\text{ }^\circ\text{C}$, представлен в основном гиббситом, а гидроксид алюминия, выделенный карбонизацией при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$, – байеритом. Основное различие в хлорировании Al_2O_3 , выделенного из гидроксида алюминия байеритовой или гиббситовой структур, состоит в формировании при одних и тех же температурах термообработки разных структурных модификаций оксида алюминия:



Как видно из приведенных схем, при $900\text{ }^\circ\text{C}$ гиббсит переходит в модификации γ_n и α – Al_2O_3 , отличающихся малой реакционной способностью. При этой же температуре оксид алюминия, полученный из байеритовой структуры, представлен большим числом модификаций, среди которых есть активные формы: γ_n -, θ - и δ - Al_2O_3 .

Таким образом, на основании выполненных экспериментов показано, что оксид алюминия, полученный прокалкой при $700\text{ }^\circ\text{C}$ гидроксида алюминия, выделенного карбонизацией из необескремненных алюминатных растворов при $40\text{ }^\circ\text{C}$, имеет высокую реакционную способность по отношению к хлору и может применяться в качестве исходного материала для получения безводного хлорида алюминия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-32684-а.

Список литературы

1. Трусов Б. Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Вестник МГТУ. Сер.: Приборостроение. 2012. Спец. вып. 2. С. 240–249.
2. Белов Г. В. Моделирование равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных систем // Математическое моделирование. 2005. Т. 7. № 2. С. 81–91.
3. Коршунов Б. Г., Стефанюк С. Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. М.: Металлургия, 1970. 344 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ СОЧЕТАНИИ ПИРО- И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Т. Н. Ветчинкина, Б. Г. Балмаев, А. С. Тужилин

*(Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия, tvetchinkina@yandex.ru)*

Нефелины – один из наиболее перспективных видов небокситового алюминийсодержащего сырья в России. В настоящее время нефелины перерабатывают на трех предприятиях – Волховском, Пикалевском и Ачинском глиноземных заводах. На действующих предприятиях достигнуты высокие технико-экономические показатели по переработке нефелинового сырья методом спекания с получением глинозема, соды, поташа и цемента. Комплексная переработка нефелинов – $\text{NaK}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ значительно возрастет за счет использования Кольского месторождения, которое является наиболее перспективным из всех источников нефелинового сырья. Это связано с тем, что при разработке апатито-нефелиновой породы получают апатитовый концентрат, который является основным сырьем для производства фосфорных удобрений, и хвосты – нефелиновый концентрат, минералогический состав которого следующий, в %: нефелин – 81,1; полевошпат – 8,6; эгирин – 2,6; гидрослюда – 3,1; сфен – 0,4; титаномагнетит – 0,7; апатит – 0,4; липидомелан – 0,1; сростки – 0,7; шлам – 2,3. Нефелиновая составляющая этого сырья проходит полный цикл подготовки – дробление, измельчение. При переработке апатито-нефелиновой руды из одной тонны получают около 500 кг нефелинсодержащих отходов, так называемых хвостов примерного состава, в масс. %: Al_2O_3 – 29,0; SiO_2 – 43,2; Fe_2O_3 – 3,0; FeO – 0,8; TiO_2 – 0,37; CaO – 1,7; P_2O_5 – 0,65; MgO – 0,8; Na_2O – 12,0; K_2O – 7,12; п. п. п. – 1,26. Нефелиновый концентрат поступает на переработку способом спекания с известняком на Волховский алюминиевый завод и Пикалевский глиноземный комбинат.

Производство минеральных удобрений из года в год возрастает. В связи с этим растет объем добычи апатито-нефелиновой руды, что приведет к увеличению массы нефелиновых хвостов (концентрата). Переработка концентрата способом спекания с последующим выщелачиванием наряду с известными преимуществами имеет определенные недостатки: в раствор переходит значительное количество кремнезема (кремневый модуль – $\mu_{\text{Si}} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ составляет 35–40% масс.), для очистки от которого нужно проводить двухступенчатое обескремнивание, дополнительную стадию карбонизации, кальцинацию при 1100–1200 °С с целью получения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Следующая стадия производства алюминия – электролиз криолито-глиноземных расплавов, характеризуется значительным расходом электроэнергии, фторсолей и угольных электродов.

Предложен щелочно-хлорный способ переработки нефелинов с получением необескремненных алюминатных растворов, которые подвергаются карбонизации с выделением гидроксида алюминия и гидроалюмосиликата натрия с последующей прокалкой при 600–800 °С и хлорированием в присутствии восстановителя при 800–900 °С с получением хлорида алюминия, четыреххлористого кремния и печного остатка. Хлорид алюминия и четыреххлористый кремний разделяют известными приемами, а печной остаток может быть использован для получения алюмокремниевых сплавов. Принципиальная схема щелочно-хлорного способа переработки нефелинов представлена на рисунке.

Преимуществом предлагаемого способа является: сокращение двухстадийного обескремнивания, требующего большого количества пара; ликвидация подачи белого шлама на передел спекания, следовательно, сокращение материального потока примерно на 3%; возможность проведения выщелачивания при более низкой температуре (50 °С) и снижение каустического модуля α_k при выщелачивании от 1,42 до 1,38–1,3. Кроме того, при хлорировании образуется четыреххлористый кремний, который может быть использован в качестве готового продукта, а печной остаток пригоден для производства алюмокремниевых сплавов. Реализацию процесса хлорирования планируется проводить в аппаратах кипящего слоя, в которых химические реакции протекают с высокими скоростями при рассматриваемых температурах.

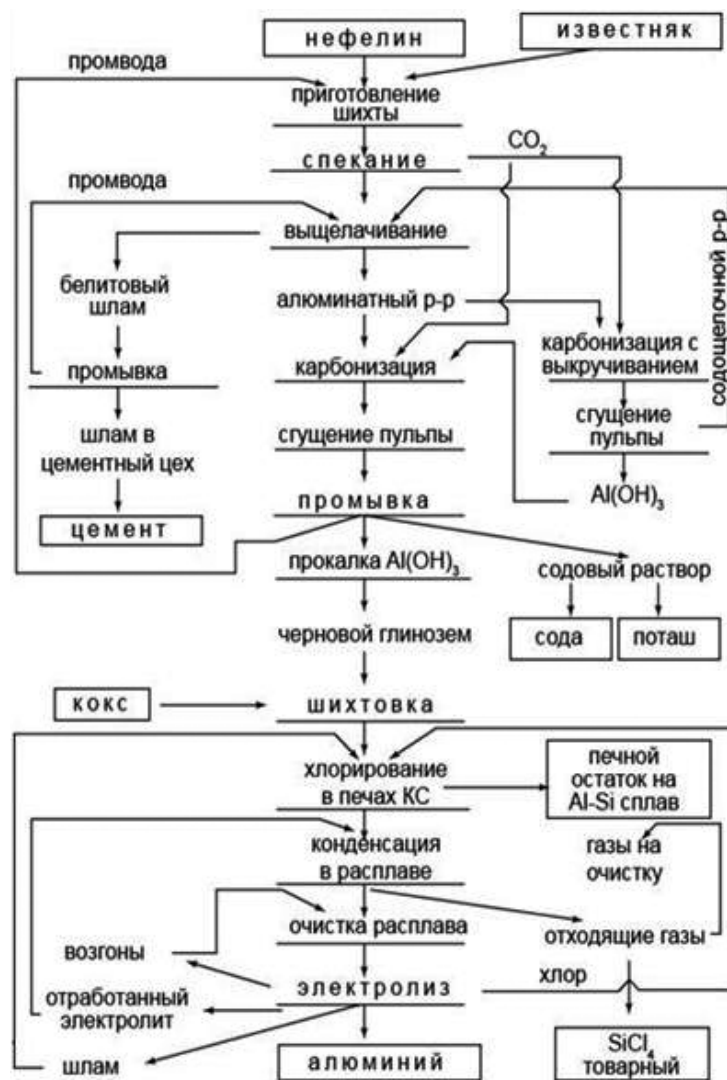


Рис. Принципиальная схема комплексной переработки нефелина щелочно-хлорным способом

Выполнено исследование процесса хлорирования в режиме кипящего слоя (КС) при 900 °С оксида алюминия, полученного прокалкой при 700 °С $Al(OH)_3$, выделенного карбонизацией необескремненных алюминатных растворов при температуре 40 °С и содержащего SiO_2 в % (масс.): 3,0; 2,0; 1,0; 0,5 и 0. Для сравнения реакционной способности оксидов алюминия проведено также хлорирование Al_2O_3 , полученного прокалкой при 700 и 950 °С гидроксида алюминия, выделенного осаждением по способу Байера. В качестве восстановителя в исследуемых образцах использовали нефтяной кокс в количестве 30% масс. Результаты хлорирования в кипящем слое показали, что оксиды алюминия имеют разную реакционную способность по отношению к хлору. Следует отметить, что заметный рост степени хлорирования Al_2O_3 наблюдается при содержании SiO_2 до 2,0% (масс.), дальнейшее увеличение содержания оксида кремния до 3,0% (масс.) приводит к незначительной прибавке выхода хлорида алюминия, всего лишь на 2–3%. Степень хлорирования оксида алюминия, полученного разложением гидроксида алюминия, выделенного по способу Байера, ниже. Предложенный процесс получения безводного хлорида алюминия проходит в аппаратах кипящего слоя при полном использовании хлора, что обеспечивает условия для охраны окружающей среды.

Основные преимущества при электролизе $AlCl_3$, растворенного в расплаве солей KCl , $NaCl$, следующие:

- использование графитовых нерасходуемых электродов по сравнению с электролизом криолитоглиноземных расплавов позволяет исключить затраты на высококачественные углеродсодержащие электродные материалы;

- относительно низкая температура процесса (около 700 °С) дает возможность полностью герметизировать электролизеры; при электролизе криолитоглиноземных расплавов процесс проходит при 950–960 °С;
- выделяющийся при электролизе хлор отводят и подают для вторичного использования;
- снижение примерно на 30% удельного расхода электроэнергии при электролизе [1];
- возможность применения оксида алюминия, непригодного для традиционного электролиза, например, с высоким содержанием кремния;
- возможность использования менее дефицитных и агрессивных хлоридов вместо фторидов;
- снижение капитальных вложений, приведенных затрат, стоимости конечной продукции и вредных выбросов в окружающую среду [1].

Таким образом, выполненные технологические исследования позволяют считать перспективным щелочно-хлорный способ получения алюминия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-08122-офи и по государственному заданию № 075-00947-20-00.

Список литературы

1. Борисоглебский Ю. В., Галевский Г. В., Куланин Н. М. и др. *Металлургия алюминия*. Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1999. 438 с.

УДК 546.824-31

ОБЗОР СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

А. А. Смороков¹, А. Н. Дмитриев², А. С. Кантаев¹

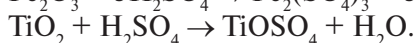
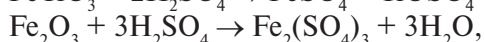
(1 – ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия, wolfraut@yandex.ru;

2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, andrej.dmitriev@mail.ru)

Около 90% производимой титаносодержащей продукции потребляется в форме диоксида титана (TiO₂). Более 50% из 8 миллионов тонн производимого в год TiO₂ используется в качестве пигмента в лакокрасочной продукции [1]. Различают 3 модификации диоксида титана: рутил, брукит и анатаз. Модификация рутила выглядит предпочтительнее для применения в качестве пигмента. Анатаз относительно недавно приобрел новый интерес, так как данная модификация может быть использована для изготовления наноматериалов [2].

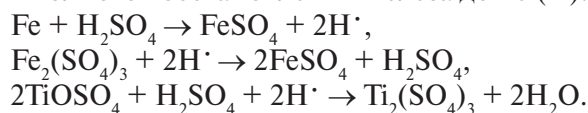
Основным минеральным сырьем, используемым в производстве диоксида титана, являются ильменит и рутил. К техногенному сырью относят титановые шлаки металлургических производств, получаемые в процессе выплавки железа из ильменитового, титаномагнетитового и других концентратов.

К существующим в промышленности способам получения диоксида титана относят серноокислотный и хлорный способы. Серноокислотный (рис. 1) – это первый промышленный способ получения диоксида титана, который основан на разложении ильменитового концентрата или титанового шлака концентрированной серной кислотой:



Далее проводят восстановление железа стальным ломом до двухвалентного состояния с целью предотвращения последующего изоморфного осаждения трехвалентного железа с титаном.

Восстановление проводят до начала образования трехвалентного титана, что является индикатором полного восстановления железа до Fe (II). Процесс протекает по следующим реакциям:



Последующая вакуум-кристаллизация позволяет выделить железо из раствора в форме железного купороса ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) с его последующей коммерциализацией на рынке в качестве связующего в бетоне, производстве пигментного Fe_2O_3 и т. д. В дальнейшем очищенный раствор направляют на гидролиз для перевода титана в осадок:

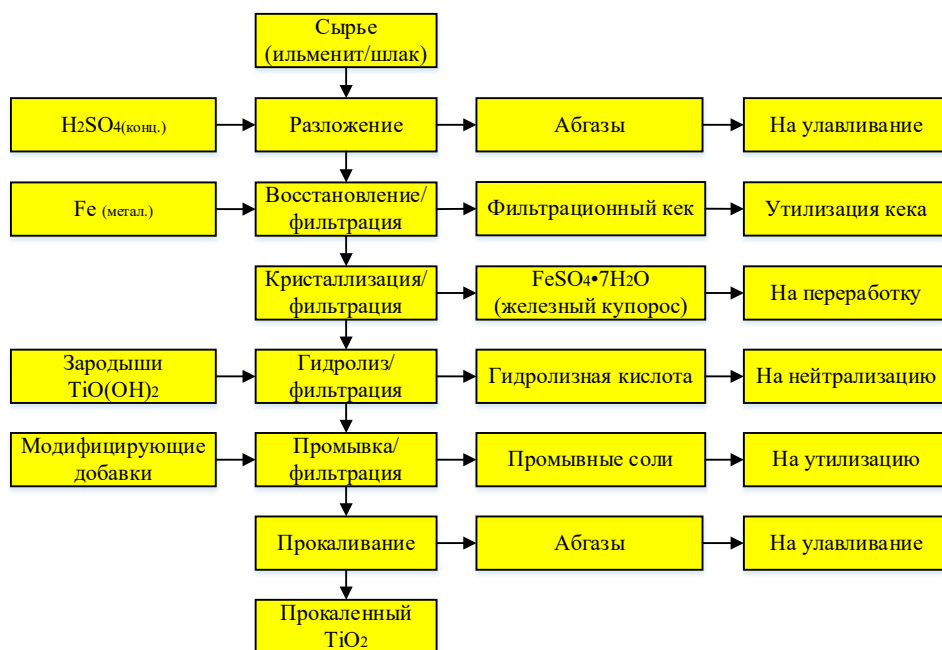
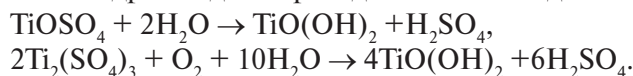
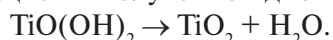


Рис. 1. Блок-схема сернокислотного способа получения диоксида титана

После гидролиза проводят промывку осадка сульфатом титана (III) для вымывания хромоформных примесей (железо, марганец, хром, ванадий и др.). В зависимости от необходимости последующего получения рутила или анатаза в дальнейшем проводят обработку с последующей кальцинацией и получением диоксида титана требуемой модификации:



После охлаждения продукт (рутил или анатаз) размалывают и направляют на обработку поверхности для придания конечному продукту пигментных характеристик [2, 3].

К недостаткам сернокислотного способа относят, прежде всего, генерацию большого количества отходов на единицу продукции (гидролизная кислота, загрязненные сточные воды, сульфат железа), утилизация которых носит серьезную экономическую нагрузку на предприятия. Также необходимо создание отдельного сернокислотного производства рядом с основным производством.

Хлорный способ (рис. 2) был разработан как альтернативный сернокислотному, позволяет найти применение для тетрахлорида титана, помимо производства металлического титана и его сплавов. Коммерциализация процесса началась в США в 1958 г. Хлорный способ является непрерывным процессом, что не позволяет широко варьировать производительность предприятий как в большую, так и в меньшую стороны.

В зависимости от исходного сырья (ильменит, титаномагнетит) предварительно проводят пирометаллургическое выделение железа с получением титановых шлаков. При использовании рутила или титановых шлаков сырье сушат, смешивают с коксом в соотношении 250–300 кг на 1 тонну TiO_2 и направляют на хлорирование. Процесс проводится в шахтных хлораторах в распла-

ве солей хлоридов с подачей хлора или в аппаратах с псевдооживленным слоем. В данных условиях титан переходит в тетрахлорид, а кислород связывается с углеродом:

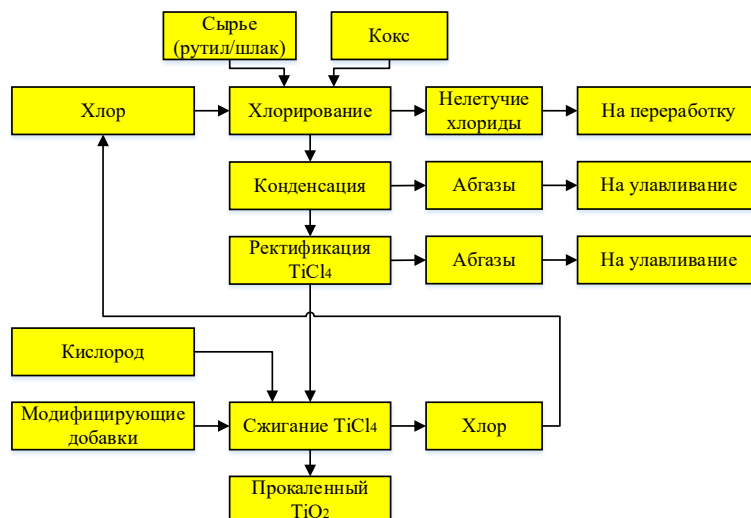
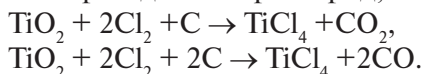
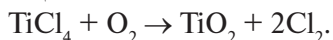


Рис. 2. Блок-схема хлорного способа получения диоксида титана

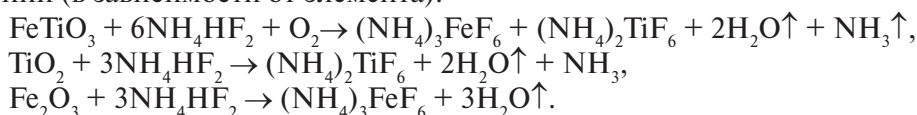
Газ, выходящий из хлоратора, содержит тетрахлорид титана (TiCl_4), оксиды углерода, азот и летучие хлориды примесей металлов, содержащиеся в сырье (V, Fe, Al и др.). Поток газа из хлоратора охлаждают до температуры ниже 300°C с целью отделения примесных хлоридов из TiCl_4 путем конденсации и осаждения их из паровой фазы. После очистки TiCl_4 от примесей проводят его сжигание в токе кислорода при $900\text{--}1400^\circ\text{C}$ с образованием TiO_2 и газообразного хлора согласно реакции:



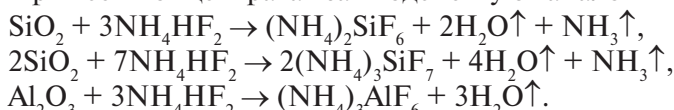
Хлорид алюминия (AlCl_3) добавляется на этой стадии, чтобы стимулировать образование диоксида титана в форме рутила. С другой стороны, трихлорид фосфора (PCl_3) или тетрахлорид кремния (SiCl_4) добавляют для подавления образования рутила и формирования чистого анатаза. Во время сжигания тетрахлорида титана в токе кислорода образуется газообразный хлор, который направляют на разложение новой партии титансодержащего материала.

К недостаткам хлорного способа относят прежде всего высокие требования к исходному сырью, что накладывает существенные ограничения на потенциальную сырьевую базу. Специфика высокотемпературных процессов с использованием газообразного хлора: данные производства относят к высокому классу опасности, что требует использования дорогостоящего оборудования [2].

В качестве альтернативного способа переработки титансодержащих руд с получением диоксида титана может быть задействован метод, основанный на использовании гидрофторида аммония (NH_4HF_2). В зависимости от состава титансодержащего сырья способ включает в себя ряд стадий. На первой стадии исходное сырье (ильменит или титановый шлак) взаимодействует с расплавом гидрофторида аммония с образованием фторидов или фтораммонийных комплексных соединений (в зависимости от элемента):

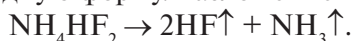


Примеси концентрата взаимодействуют аналогичным образом:

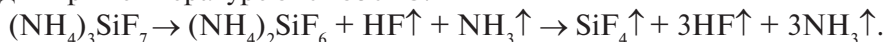


Температура плавления гидрофторида аммония составляет 126°C . Процесс разложения проводят в интервале $190\text{--}210^\circ\text{C}$. Использование более высоких температур интенсифицирует

процесс разложения гидрофторида аммония на газовые компоненты, тем самым снижая площадь реагирующей поверхности и, исходя из этого, степени перевода компонентов сырья во фторидную форму. Разложение гидрофторида происходит по реакции:



На второй стадии необходимо проведение сублимационного выделения гексафторосиликата аммония при наличии большого количества кремния в сырье, а также ввиду близости физико-химических свойств фтораммонийных комплексных соединений кремния и титана. Процесс проводят при температуре 320–350 °С:

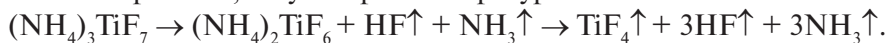


В данных условиях кремний переходит в газовую фазу, а остальные компоненты концентрата остаются в твердой фазе. После отвода и охлаждения газовых продуктов образуется гептафторосиликат аммония, хотя в зависимости от температуры процесса и избытка предварительно использованного фторирующего реагента возможно образование $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$:



Полученный продукт направляют на регенерацию с получением гидрофторида аммония и диоксида кремния. NH_4HF_2 направляют на первую стадию передела, а диоксид кремния может быть реализован на рынке, в частности в металлургическом производстве.

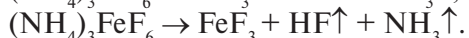
На третьей стадии ведут отделение титана от примесей. Процесс осуществляют аналогично очистке от кремния, но уже при температурах 600–700 °С:



При охлаждении газовой смеси получают гексафторотитанат аммония:



Фтораммонийные комплексы основных примесей (железа, алюминия и т.д.) в ходе процесса разлагаются до соответствующих фторидов, которые не являются летучими в условиях проведения процесса:



В случае с железом возможно восстановление до двухвалентного фторида:



Твердый остаток фторидов направляют в дальнейшем на переработку с целью регенерации фторид-иона.

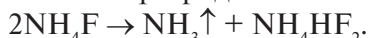
Далее охлажденный титаносодержащий продукт растворяют в воде с последующей фильтрацией от нерастворимых примесей (при необходимости). Осаждение титана проводят аммиачной водой, которую получают при улавливании аммиака на всех предыдущих стадиях, где не произошло его улавливание фтороводородом (с образованием NH_4HF_2 или NH_4F):



После промывки продукта от фторидов проводят его кальцинацию с получением диоксида титана. В зависимости от условий прокаливании и предварительного внесения определенных добавок возможно получение как рутила, так и анатаза:



Процесс регенерации вскрывающего реагента заключается в том, что получаемый продуктивный раствор фторида аммония после осаждения титана или кремния упаривают до состояния суспензии с последующей фильтрацией маточного раствора. В процессе упаривания происходит разложение фторида аммония по реакции [4]:



Сернокислотный и хлорный способы получения диоксида титана требуют использования определенных типов сырья. Например, для хлорного способа требуется использование высокотитанистого сырья с содержанием не менее 80% TiO_2 . Только рутиловые концентраты или очень богатые по титану шлаки применимы для этого способа. Сернокислотный способ требует использования таких же шлаков или ильменита с минимальной долей лейкоксенизации (окисления и вымывания железа из структуры ильменита). Из-за роста лейкоксенизации в дальнейшем снижается эффективность выщелачивания титана в раствор. Поэтому, например, АО «Крымский титан» работает на украинском ильмените, а также сырье из Норвегии, Бразилии, Австралии. Российское сырье для этого способа не подходит.

Фтораммонийный способ может быть применен к разнообразному типу титановых руд, что значительно расширяет потенциальную сырьевую базу – не только ильменит, титановые шлаки и рутил, но и лейкоксеновые и титаномагнетитовые концентраты [5]. Получаемые побочные продукты в ходе регенерации NH_4HF_2 могут быть реализованы на рынке. Помимо описанного, данный способ обладает потенциалом для совершенствования, а именно – возможностью развития направления по выделению титана из фторированного продукта гидрометаллургическими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-50074 мол_нр и программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

Список литературы

1. Bernhardt D., Reilly J. F. Mineral commodity summaries 2020. Virginia, Reston: U. S. Geological Survey, 2020. 200 с.
2. Lakshmanan V. I., Roy R., Ramachandran V. Innovative Process Development in Metallurgical Industry. Concept to Commission. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 447 с.
3. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л.: Госхимиздат, 1960. 757 с.
4. Андреев А. А. Разработка фторидной технологии получения пигментного диоксида титана из ильменита: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. Томск, 2008. 144 с.
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. Issue 1. P. 020022.

УДК 661.882.22-14

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

К. Л. Занавескин¹, С. М. Занавескина²

(1 – Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,

г. Москва, Россия, zakon82@mail.ru;

2 – РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия)

Промежуточным продуктом производства титановой губки и пигментного диоксида титана по хлорной технологии является тетрахлорид титана (TiCl_4) [1]. Лучшим видом сырья для производства тетрахлорида титана являются рутиловые концентраты [2]. Однако ввиду истощения запасов рутила в настоящий момент для хлорирования в основном применяют продукты переработки ильменитовых концентратов, в том числе: синтетический рутил (90–93% TiO_2), UGS шлак (95% TiO_2), титановый шлак (85–90% TiO_2) [3]. Получение всех вышеперечисленных титаносодержащих видов сырья основано на применении многостадийных ресурсо- и энергоемких процессов, основанных на сочетании таких методов, как рудотермическая плавка, высокотемпературное окисление и твердофазное восстановление, автоклавное выщелачивание. Анализируя данные стоимости различных видов сырья [4], можно сделать вывод, что в результате переработки ильменита стоимость диоксида титана в обогащенном продукте возрастает более чем в два раза. Одним из возможных путей снижения себестоимости производства тетрахлорида титана является разработка новых процессов хлорирования, способных перерабатывать не востребуемые более дешевые виды титаносодержащего сырья.

Около половины запасов титановых руд (278,74 млн т) России залегает в Ярегском нефтетитановом месторождении в Республике Коми. Добытую руду подвергают дезинтеграции с последующей флотацией, на которой отделяют основную массу нерудных минералов. При этом пенный продукт представляет собой коллективный нефтетитановый концентрат, состоящий из нефти,

лейкоксена и остатков кварца. После выделения нефти образуется кварц-лейкоксеновый концентрат, содержащий около 50% TiO_2 и 45% SiO_2 . Дальнейшее обогащение концентрата физическими методами сепарации невозможно из-за особенностей минерального строения зерен лейкоксена [5]. Концентраты со столь высоким содержанием кремнезема не пригодны для переработки в тетрагидрид титана ни по одной из действующих технологий. По этой причине кварц-лейкоксеновый концентрат не находит квалифицированного применения и на сегодняшний день является отходом добычи высоковязкой нефти Ярегского месторождения. Цель представленного исследования – изучить процесс получения тетрагидрида титана из кварц-лейкоксенового концентрата методом хлорирования в реакторе кипящего слоя.

Методика экспериментов. Хлорирование концентрата осуществляли в кварцевом реакторе кипящего слоя, снабженном конусным газораспределительным устройством, карманом для термопары. Обогрев реактора осуществляли муфельной печью. В верхней части реактор имел сепарационную зону для снижения линейной скорости парогазовой смеси и предотвращения уноса твердых частиц из реактора. Внутренний диаметр реактора составлял 26 мм, высота до сепарационной зоны 180 мм. Температуру в слое контролировали платина-платинородиевой термопарой, подключенной к измерительному прибору. Хлорирование проводили газообразным хлором, в качестве восстановителя взят малосернистый прокаленный нефтяной кокс (марка КПЭ-1 ОАО «Завод «Сланцы»).

Химический состав образцов концентрата до и после хлорирования определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ThermoScientific iCAP 6300 duo. Кислотное разложение экспериментальных образцов проводили в системе подготовки проб SEM Mars-5, укомплектованной фторопластовыми автоклавами SEM XP-1500 plus.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов. Проведенные эксперименты показали, что кварц-лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения представляет собой зернистый материал естественной крупности песочного цвета. В таблице представлен химический состав фракций концентрата, которые использовались для проведения опытов по хлорированию. Кроме четырех главных компонентов, перечисленных в таблице, фракции концентрата также содержат микропримеси, суммарные концентрации которых представлены в колонке «прочие», в том числе, %: 0,70–0,77 K_2O , 0,14–0,18 MgO , 0,09–0,16 CaO , 0,07–0,14 P_2O_5 ; а также, ppm: 403–575 Nb_2O_5 , 377–490 V_2O_5 , 114–139 ZrO_2 и 30–58 Ta_2O_5 .

Таблица

Химический состав фракций концентрата, %

Размер фракций, мкм	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Прочие
50–100	55,52	38,99	2,54	1,71	1,25
100–160	52,29	42,26	2,66	1,45	1,35
160–250	48,41	45,55	3,37	1,32	1,35
250–315	51,65	42,31	3,46	1,33	1,25

Одним из главных параметров процесса, наиболее сильно влияющим на скорость реакции хлорирования, является размер частиц концентрата. На рисунке 1 представлена зависимость конверсий основных компонентов реакционной массы от среднего размера частиц концентрата. Снижение размеров зерен приводит к существенному росту скорости хлорирования. Причиной наблюдаемой зависимости является то, что частицы в более мелких фракциях концентрата обладают большей удельной площадью поверхности, доступной для протекания реакции. Однако, если частицы концентрата слишком малы, возникают трудности, связанные с поддержанием режима кипения реакционной массы, а также повышаются потери сырья, обусловленные уносом непрореагировавших частиц из кипящего слоя. Для процесса хлорирования концентрата рекомендуется применять фракции концентрата 50–160 мкм, что обеспечивает оптимальный режим кипения реакционной массы, высокую скорость процесса хлорирования и низкие потери сырья, связанные с пылеуносом и выгрузкой печных остатков.

С целью определения влияния размеров частиц прокаленного нефтяного кокса на процесс хлорирования были проведены опыты с фракциями различного гранулометрического состава. Зависимость конверсий основных компонентов реакционной массы от среднего размера частиц

прокаленного нефтяного кокса представлена на рисунке 2. Уменьшение размера частиц кокса приводит к увеличению удельной площади поверхности углерода, что и является причиной увеличения скоростей хлорирования TiO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 .

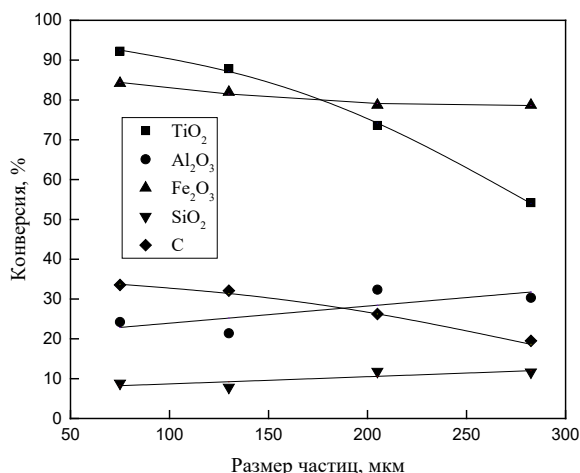


Рис. 1. Влияние размера частиц концентрата на конверсию компонентов при 850 °С, продолжительности контакта 20 мин, размере кокса 160–250 мкм, мольном соотношении C/TiO_2 , равном 5, и скорости подачи хлора 800 см³/мин

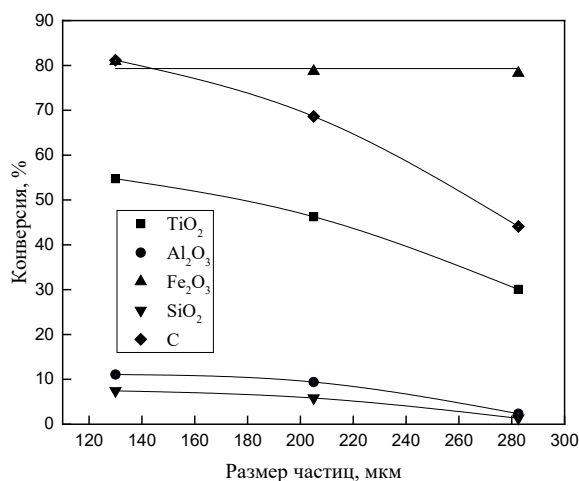


Рис. 2. Влияние размера частиц нефтяного кокса на конверсию компонентов при 850 °С, продолжительности контакта 20 мин, размере концентрата 100–160 мкм, мольном соотношении C/TiO_2 , равном 1, и скорости подачи хлора 1000 см³/мин

В реакторе кипящего слоя происходит разделение частиц по крупности и массе. Более крупные и тяжелые частицы преимущественно находятся в нижней части реактора, более мелкие и легкие частицы сепарируются в верхних слоях реакционной массы. Плотность прокаленного нефтяного кокса примерно в два раза ниже плотности кварц-лейкоксового концентрата. Чтобы избежать сегрегации частиц и обеспечить равномерное распределение частиц концентрата и углерода в кипящем слое, частицы прокаленного нефтяного кокса должны быть приблизительно в два раза крупнее зерен лейкоксена. Поэтому для хлорирования концентрата крупностью 50–160 мкм оптимальны зерна кокса размером 160–250 мкм.

На рисунке 3 представлены результаты опытов по изучению влияния мольного соотношения углерод/диоксид титана на конверсию основных компонентов реакционной массы. Изменение соотношения C/TiO_2 не оказывает существенного влияния на конверсию оксида железа. При этом конверсии диоксида титана, диоксида кремния и оксида алюминия увеличиваются прямо пропорционально содержанию углерода в реакционной массе во всем изученном диапазоне соотношений C/TiO_2 . Повышение содержания кокса в реакционной массе приводит к увеличению площади поверхности углерода, доступной для протекания реакции, и, как следствие, к увеличению скорости хлорирования.

Влияние температуры на процесс хлорирования концентрата изучали в интервале 700–900 °С. Результаты экспериментов представлены на рисунке 4. Увеличение температуры процесса приводит к повышению скоростей хлорирования всех компонентов концентрата. При этом изменение температуры оказывает различное влияние на скорость реакций хлорирования компонентов концентрата.

Оксиды железа в лейкоксене входят в составы различных алюмосиликатов, более 70% Fe_2O_3 легко взаимодействует с хлором и удаляется из реакционной массы в виде FeCl_3 за первые 5 минут протекания реакции. Оставшиеся же 30% оксидов железа хлорируются крайне медленно. Некоторая часть оксидов железа малодоступна для воздействия газообразных реагентов, поскольку их поверхность в зерне лейкоксена заблокирована кварцем. При этом газы все же медленно диффундируют к поверхности оксидов железа и реагируют с ними. Вероятно, что реакция хлорирования остаточного количества оксидов железа протекает в диффузионной области, поэтому влияние температуры на этот процесс невелико.

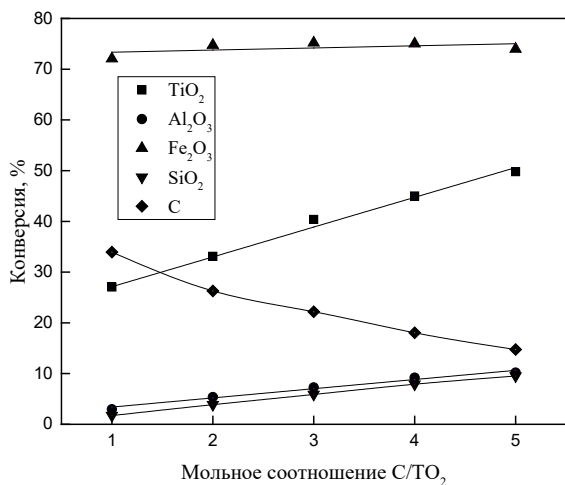


Рис. 3. Влияние мольного соотношения C/TiO₂ на конверсию компонентов при 850 °C, продолжительности контакта 10 мин, размере фракции концентрата 100–160 мкм, размере кокса 160–250 мкм, скорости подачи хлора 1000 см³/мин

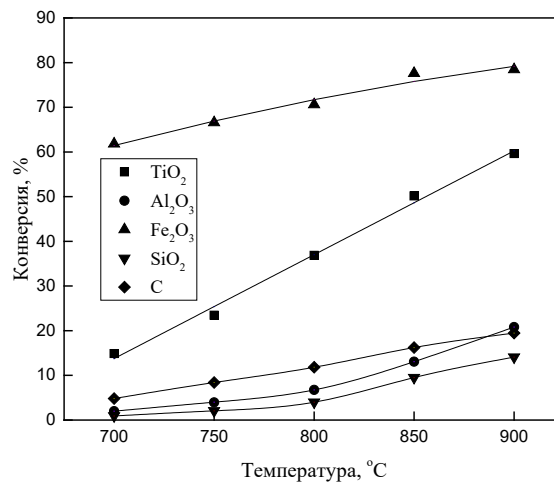


Рис. 4. Влияние температуры на конверсию компонентов: продолжительность контакта 10 мин, размер фракции концентрата 100–160 мкм, размер кокса 160–250 мкм, мольное соотношение C/TiO₂ равно 5, скорость подачи хлора 1000 см³/мин

Диоксид кремния и оксид алюминия хлорируются с наименьшими скоростями по сравнению с остальными компонентами концентрата. При этом изменение температуры оказывает наибольшее влияние на скорости этих реакций. В интервале температур 700–900 °C конверсия SiO₂ и Al₂O₃ невелика. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому увеличению скоростей хлорирования этих соединений. Столь существенная зависимость конверсий от температуры свидетельствует о том, что реакции хлорирования SiO₂ и Al₂O₃ протекают в кинетической области.

Конверсия диоксида титана возрастает прямо пропорционально увеличению температуры во всем изученном интервале. Хлорирование диоксида титана протекает достаточно быстро, и при температуре 850 °C за 10 минут в реакцию вступает более половины от начальной массы TiO₂, содержащейся в концентрате.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения тетрахлорида титана из кварц-лейкоксового концентрата в реакторах кипящего слоя. Кварц, содержащийся в концентрате в условиях проведения процесса, с хлором не взаимодействует. Хлорированию подвергается только малая часть SiO₂, входящая в состав алюмосиликатов. Поэтому хлорированные частицы лейкоксена сохраняют свой первоначальный размер и в основном состоят из кварца. Вследствие этого остаточная масса хлорированных частиц является достаточной для того, чтобы их вынос из кипящего слоя не происходил. Это позволяет повысить производительность процесса за счет использования мелкозернистых фракций концентрата. Благодаря низкому содержанию хлорируемых примесей в концентрате основное количество хлора расходуется на образование целевого продукта. При этом образующийся сырец TiCl₄ имеет относительно низкое содержание примесей, что упрощает его последующую очистку.

Проведенные исследования доказывают перспективность применения кварц-лейкоксового концентрата в качестве сырья для производства TiCl₄ методом хлорирования в реакторах кипящего слоя.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ по гранту № 18-29-24187 мк.

Список литературы

1. Kischekewitz J., Griebler W. D., Liedekerke M. White Pigments // Buxbaum G., Ed. Industrial Inorganic Pigments. Wiley-VCH, Weinheim. 1998. P. 43–82.
2. Stanaway K. Overview of titanium dioxide feedstocks // Min Eng. 1994. 46 (12). P. 1367.
3. Cardarelli F. Less Common Nonferrous Metals // Materials Handbook. Springer, Cham, 2018. P. 317–695.
4. Mineral sands report. TZMI. 2019. 288 (10). P. 46.
5. Zhanavskin K. L., Maslennikov A. N., Makhin M. N., Zhanavskin L. N. Special features of the Yaregskoye deposit quartz-leucosene rougher concentrate chemical and mineral composition // Obogashchenie Rud. 2015. № 5. P. 25–32.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ КРЕМНИСТО-ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТИМАНА

*Ю. В. Заблоцкая, Г. Б. Садыхов, А. С. Тужилин, Т. В. Олюнина
(Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия, nboxclear@gmail.com)*

Около 90% титанового сырья используется для производства пигмента, который применяется в лакокрасочной, бумажной промышленности, в производстве пластмасс и резиновых изделий. Остальная часть является сырьем для получения губчатого титана, ферротитана и сварочных электродов. Мировые подтвержденные запасы титана составляют 799,15 млн т TiO_2 . В основном они представлены ильменитовыми рудами (42–62% TiO_2) и рутиловыми (более 90% TiO_2). Однако при непрерывном растущем темпе производства и потребления титана и его соединений мировые запасы богатых и легкообогатимых руд быстро истощаются. Поэтому в настоящее время требуется разработка новых эффективных решений, соответствующих приоритетам – технологическим, экономическим, энергетическим и экологическим, из которых на первое место в современном мире выдвигаются экологические. Это выражается в необходимости использования и вовлечения в производство минерального сырья все более сложного и нестандартного состава (комплексные руды).

Россия по объему разведанных запасов занимает второе после Китая место в мире. Около 50% отечественного сырья представлено титановыми древними россыпями, которые располагаются в средней и южной части Тимана республики Коми. Южнотиманские россыпи объединены в Ярегское месторождение и в основном представлены лейкоксеном. Следует отметить уникальность данного месторождения в том, что оно является коллектором нефти или асфальтитов. Это самое крупное по разведанным запасам титана отечественное месторождение. Также на Среднем Тимане выявлено и предварительно оценено Пижемское титановое месторождение с ильменит-лейкоксеновыми рудами [1]. Пижемское месторождение представляет собой титановые песчаники, состоящие из продуктов выветривания ильменита – псевдорутила, лейкоксена, рутила, сидерита и гётита. Эти песчаники отличаются высоким содержанием железа (до 20%), которое также фиксируется в виде налета или включений на свободных зернах кварца. Общей отличительной особенностью этих месторождений Тимана является их сложный полиминеральный состав и высокое содержание кремнезема в концентратах, также присутствуют редкие (Nb, Ta, Zr) и редкоземельные металлы (Y, Nd, Gd, Sm, Eu).

С начала 2000 г. в ИМЕТ РАН проводились научно-исследовательские работы по обескремниванию кремнисто-титановых концентратов Ярегского месторождения с получением искусственного рутила и синтетического волластонита. Согласно предложенной технологии, предварительно обогащенные концентраты подвергают селективному обескремниванию методом автоклавного выщелачивания известковым молоком с участием NaOH в качестве активирующего агента [2]. В настоящее время проводятся поисковые исследования в направлении возможности применения подобного химического обескремнивания кремнисто-титановых концентратов Пижемского месторождения.

В работе представлены результаты химического автоклавного обескремнивания кремнисто-титановых концентратов месторождений Среднего и Южного Тимана. В качестве объектов исследования Ярегского месторождения использованы предварительно обогащенные по схеме «восстановительный магнетизирующий обжиг – электромагнитная сепарация» лейкоксеновые концентраты. Для изучения возможности гидрометаллургической переработки Пижемского месторождения – два вида кремнисто-титановых концентратов (кремнисто-ильменитовый и кремнисто-лейкоксеновый), полученные по «магнитно-гравитационной» схеме обогащения. Химический состав исходных проб обогащенных титановых концентратов двух месторождений представлен в таблице. Как было отмечено выше, особенностью этих месторождений является высокое содержание кварца, а также его распределение в концентратах. Кварц представлен в виде

крупных свободных зерен и сростков с титаносодержащими зернами, а также в виде значительно более мелких включений в лейкоксене или псевдорутиле, в так называемом «внутреннем кварце» (рис. 1). Следует отметить, что для кварце-титановых концентратов Пижемского месторождения характерно меньшее содержание внутреннего мелкодисперсного кварца по сравнению с лейкоксеновым концентратом Ярегского месторождения, что необходимо учитывать при разработке режимов выщелачивания.

Таблица

Химический состав исходных проб титановых концентратов

Основные компоненты	Ярегское месторождение	Пижемское месторождение	
	лейкоксеновый концентрат	ильменитовый концентрат	лейкоксеновый концентрат
TiO ₂	63	56,4	55,5
SiO ₂	25	14,3	36,8
Fe ₂ O ₃ общ	3,5	21,6	1,1
Al ₂ O ₃	2,5	3,2	3,4

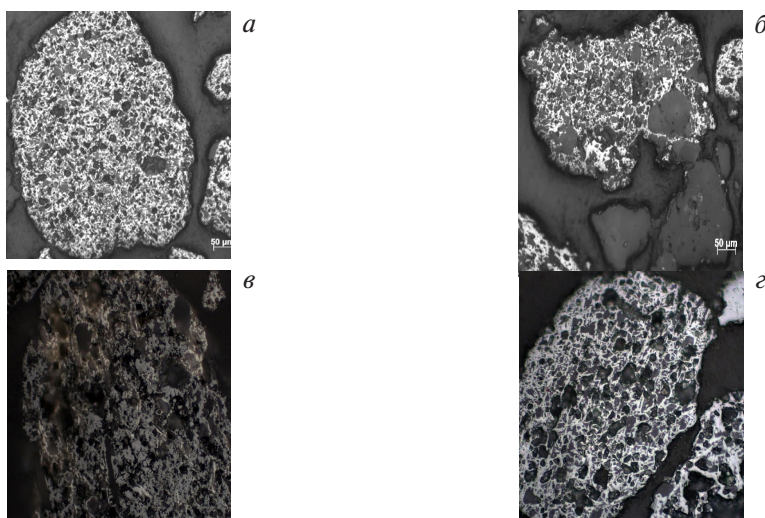


Рис. 1. Микрофотографии исходных кремнисто-титановых концентратов:
а, б – лейкоксен Ярегского месторождения с тонкими прорастаниями и сростками кварца и отдельными зернами кварца; **в** – ильменит Пижемского месторождения с тонкими прорастаниями кварца; **г** – лейкоксен Пижемского месторождения с тонкими прорастаниями и отдельными зернами кварца

Процесс автоклавного обескремнивания кремнисто-титановых концентратов известковым молоком в присутствии NaOH протекает по сложному механизму и основан на селективном растворении кварца, которое протекает ступенчато через образование промежуточного растворимого комплекса щелочного силиката Na₂SiO₃. Впоследствии он взаимодействует с катионом Ca²⁺, образуя силикат кальция. После этого катион щелочного металла выходит из реакции, тем самым создавая непрерывную циркуляцию NaOH в замкнутой системе. При этом скорость образования CaSiO₃ лимитируется скоростью растворения SiO₂, которая существенно зависит от размера частиц и полиморфной модификации кремнезема, находящегося в концентрате.

Процесс автоклавного выщелачивания продуктов обогащения лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения характеризуется наиболее полной степенью обескремнивания при температуре процесса 220 °С в течение 2–3 часов при мольном соотношении CaO/SiO₂, равном единице, в присутствии 5 г/дм³ NaOH. При этом остаточное содержание SiO₂ в конечном продукте составляет 1,9–2,2%, содержание TiO₂ достигает 94,5–97%. В этих условиях происходит селективное растворение кварца, и зерна лейкоксена практически полностью освобождаются от кремнезема, что подтверждается микроскопическим анализом рутильного продукта (рис. 2). Конечный продукт после очистки от остаточного CaSiO₃ содержит %: 90,5–93,0 TiO₂; 1,5–2,5 SiO₂; 2,5–3 Al₂O₃; 2–2,5 Fe_{общ}; 0,35 Nb+Ta; 0,45 PЗМ.

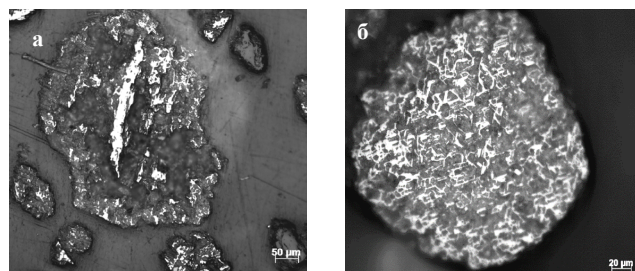


Рис. 2. Микрофотографии полностью выщелоченных зерен лейкоксена Ярегского месторождения. Светлое – рутил, темное – поры

Используя положительные результаты гидрометаллургического обогащения кремнисто-титановых концентратов Ярегского месторождения, полученные при автоклавном известковом выщелачивании с участием NaOH, был осуществлен процесс обескремнивания кремнисто-псевдо-рутиловых (кремнисто-ильменитовых) и кремнисто-лейкоксеновых концентратов Пижемского месторождения в аналогичных условиях, но с поправкой на исходное содержание кремнезема в них. Процесс обескремнивания осуществляли при температуре 220 °С и мольном соотношении CaO/SiO₂ в пределах 0,8÷1 в присутствии 5–10 г/дм³ NaOH в течение 2 часов.

В результате автоклавного известкового выщелачивания кварц-псевдо-рутиловых и кварц-лейкоксеновых концентратов Пижемского месторождения степень обескремнивания составляла, соответственно, 80–91% и более 90%, при этом содержание SiO₂ в титановых продуктах находилось в пределах 2–4,5%. Как показал микроскопический анализ (рис. 3), в основном остаточное содержание кремнезема связано со свободными зернами кварца, которые вследствие селективного характера обескремнивания остаются практически незатронутыми растворением. Выявленные гидросиликаты кальция после прокаливания при 1050 °С в течение 1 ч кристаллизуются и приобретают структуру волластонита, что подтверждено рентгенофазовым анализом этого продукта (рис. 4).

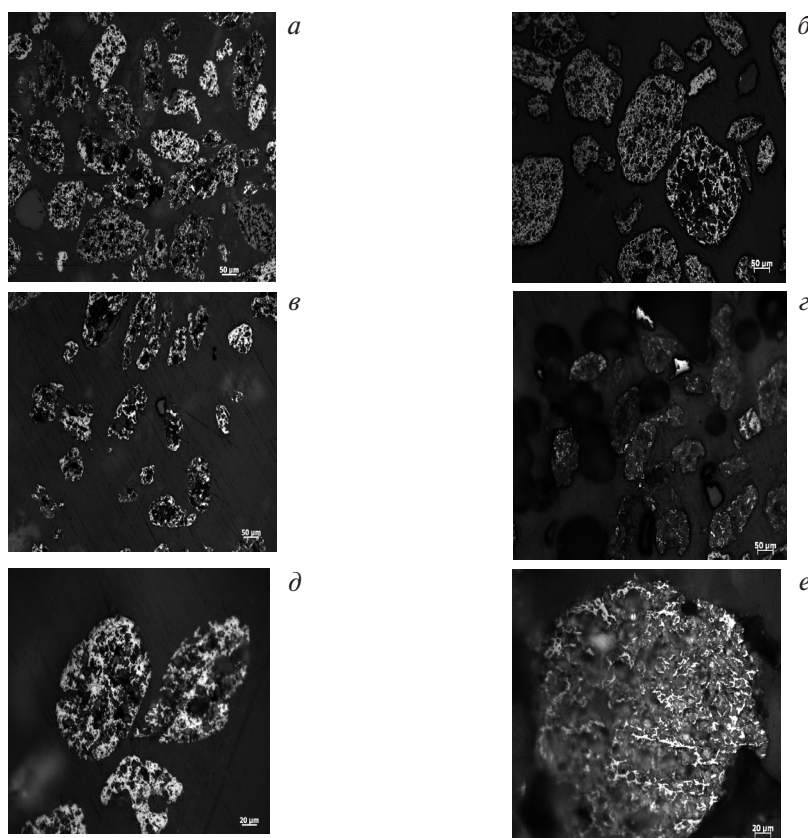


Рис. 3. Микрофотографии исходных зерен кварц-псевдо-рутилового (а) и кварц-лейкоксенового концентратов (б) и продуктов их выщелачивания: зерен ильменита и свободных зерен кварца (б), зерен лейкоксена и свободных зерен кварца (з), а также отдельных зерен ильменита (д) и лейкоксена (е)

Следует отметить, что результаты обескремнивания кремнисто-титановых концентратов Пижемского месторождения получены на этапе поисковых исследований и требуют дальнейшей, более тщательной проработки режимов автоклавного выщелачивания с учетом их минералогического состава.

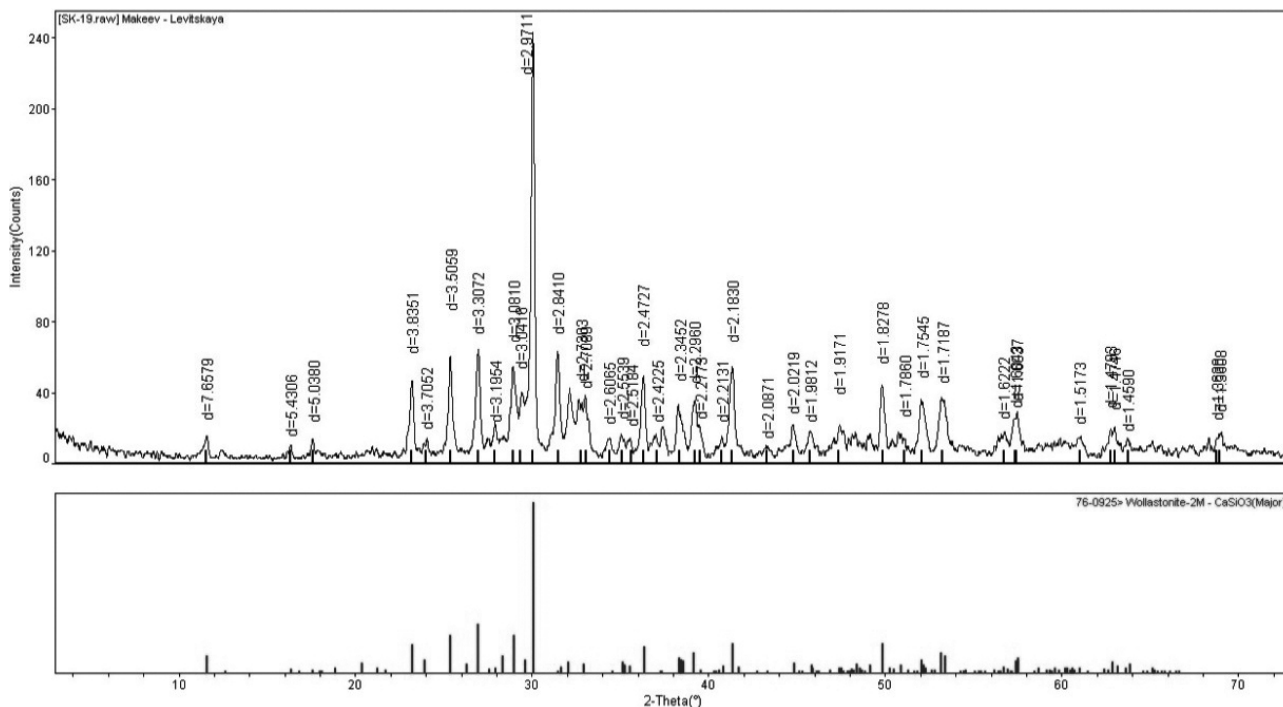


Рис. 4. Дифрактограммы ($\text{Cu K}\alpha$) метасиликата кальция, полученного при автоклавном выщелачивании кремнисто-титановых концентратов Пижемского месторождения известковым молоком после прокали при 1050°C в течение 1 ч

Выводы. Показана принципиальная возможность гидрометаллургического селективного обескремнивания кремнисто-титановых концентратов Ярегского и Пижемского месторождения в процессе автоклавного выщелачивания известковым молоком с участием NaOH с получением достаточно богатого по титану продукта, соответствующего сырью, пригодного для дальнейшей переработки с получением металлического титана и его пигментного диоксида.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 16-33-01129.

Список литературы

1. Игнатъев В. Д., Бурцев И. Н. Лейкоксен Тимана. СПб.: Наука, 1997. 215 с.
2. Садыгов 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.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ

А. Г. Булаев^{1,2}

*(1 – Институт микробиологии им. С. Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН,
г. Москва, Россия; 2 – Биологический факультет, Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия, bulaev.inmi@yandex.ru)*

Из-за исчерпания на эксплуатируемых месторождениях цветных металлов запасов минерального сырья действующим ГОКом зачастую приходится использовать руды, из которых невозможно получить кондиционные концентраты в связи с особенностями их минерального состава. Примером таких руд являются полиметаллические руды, содержащие мышьяк в таких минералах, как энаргит (Cu_3AsS_4) и теннантит ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), переработка которых с помощью обычных пирометаллургических технологий приводит к негативным экологическим последствиями [1]. Гидрометаллургические технологии, основанные на окислительном выщелачивании, могут быть перспективными для переработки таких руд и полученных из них концентратов. Например, реакторное биовыщелачивание успешно применяется для переработки мышьяксодержащих сульфидных концентратов, включая золотосодержащие и никелевые концентраты [2, 3].

В рамках данной работы были проведены лабораторные испытания по реакторному выщелачиванию медно-цинкового промпродукта, основными минералами которого были пирит (FeS_2), халькопирит (CuFeS_2), теннантит ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), сфалерит (ZnS). Промпродукт содержал: Fe – 24,4%, As – 1,70%, Cu – 6,22%, Zn – 7,30%. В работе [4] было показано, что реакторное биовыщелачивание данного промпродукта при 40 °С, плотности пульпы Т:Ж, равной 1:10, и времени пребывания 7 суток позволило извлечь в раствор 17% меди и 70% цинка. Для увеличения степени извлечения цветных металлов из исследуемого промпродукта была сделана попытка применить двухстадийное выщелачивание, которое включало стадии биовыщелачивания и химического выщелачивания [5]. Первая стадия – биовыщелачивание в непрерывном режиме с использованием смешанной культуры ацидофильных микроорганизмов – за 7 суток позволила извлечь 30% меди и 78% цинка. На второй стадии биокек подвергали выщелачиванию при 90 °С с использованием в качестве раствора пульпы, содержащей ионы Fe^{3+} , которые накапливались в процессе биоокисления, в которую вносили 1 М NaCl. Двухстадийное биовыщелачивание позволило извлечь 48% меди и 84% цинка и увеличить таким образом извлечение и меди, и цинка. Теннантит, содержащийся в промпродукте, был устойчив как к биовыщелачиванию, так и к химическому выщелачиванию, поэтому окислительное выщелачивание сопровождалось увеличением его содержания в твердых остатках по сравнению с исходным промпродуктом. Фактически подходы, основанные на биовыщелачивании и окислительном выщелачивании ионами Fe^{3+} , оказались неэффективны для переработки продукта, содержащего теннантит.

В данной работе был исследован комбинированный процесс выщелачивания, который включал, помимо биовыщелачивания и выщелачивания ионами Fe^{3+} , стадию выщелачивания раствором сульфида натрия в щелочной среде, которое может быть использовано для переработки продуктов, содержащих теннантит ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) и энаргит (Cu_3AsS_4) [6]. Сульфидное выщелачивание позволяет извлекать мышьяк в жидкую фазу в виде тиоарсенита, при этом медь остается в твердой фазе в виде сульфидов CuS и Cu_2S . Поэтому данный подход может применяться для кондиционирования медных концентратов.

Для деструкции теннантита проводили сульфидное выщелачивание концентрата раствором, содержащим 4 М NaOH и 1,5 М Na_2S , в лабораторном реакторе (90 °С) при плотности пульпы Т:Ж, равной 1:5, в течение 6 ч. Полученный кек подвергали биовыщелачиванию. Для биовыщелачивания концентрата и кека использовали смешанную культуру ацидофильных микроорганизмов. Опыты проводили в колбах со 100 см³ минеральной среды и 2 г кека или концентрата на ротационной качалке в течение 30 суток при температуре 50 °С. Сульфидное выщелачивание удалило около 90% мышьяка из концентрата, а медь и цинк практически не выщелачивались. Биовыщелачивание за 30 суток позволило извлечь в раствор около 56% меди и 78% цинка из кон-

центрата и 95% меди и 68% цинка из кека. Таким образом, сульфидное выщелачивание может служить эффективным способом предобработки мышьяксо­держащих полиметаллических кон­центратов перед последующим биовыщелачиванием, так как позволяет увеличить степень из­влечения меди, что может объясняться тем фактом, что образующиеся сульфиды меди (CuS и Cu₂S) легко поддаются биовыщелачиванию. Кроме биовыщелачивания, кек сульфидного выще­лачивания и концентрат были подвергнуты химическому выщелачиванию раствором сульфата железа (III), который содержал 50 мМ ионов Fe³⁺, в тех же условиях, что и биовыщелачивание. За 30 суток из концентрата было выщелочено 65% меди и 88% цинка. Из кека сульфидного выще­лачивания было извлечено 72% цинка, тогда как медь была извлечена почти полностью.

На следующем этапе работы были проведены лабораторные испытания по выщелачиванию промпродукта, которое включало стадии биовыщелачивания, сульфидного выщелачивания и хи­мического выщелачивания ионами Fe³⁺. На первой стадии концентрат подвергали биовыще­лачиванию для частичного извлечения металлов и наработки раствора окислителя Fe³⁺, на вто­рой стадии твердый остаток биовыщелачивания был подвергнут сульфидному выщелачиванию, а на третьей стадии продукт сульфидного выщелачивания был подвергнут выщелачиванию при 90 °С раствором, полученным при биовыщелачивании. Биовыщелачивание проводили при 40 °С и плотности пульпы Т:Ж, равной 1:10, время пребывания составило 4 суток. В результате был получен раствор, содержащий 12,5, 0,37, 0,90 и 5,82 г/дм³ железа, мышьяка, меди и цинка соот­ветственно. Было извлечено 16% меди и 76% цинка. Твердый остаток содержал 2,55% мышьяка, а выход остатка биовыщелачивания составил 53%. Таким образом, содержание мышьяка в твер­дом остатке возросло из-за низкой эффективности выщелачивания теннантита. Твердый оста­ток биовыщелачивания был подвергнут сульфидному выщелачиванию раствором, содержащим 4 М NaOH и 1,5 М Na₂S, в лабораторном реакторе (90 °С) при плотности пульпы Т:Ж около 1:5 в течение 6 ч, что позволило извлечь 98% мышьяка. Остаток сульфидного выщелачивания, а так­же остаток биовыщелачивания подвергали выщелачиванию при 90 °С в течение 25 часов. В одном из вариантов выщелачивание проводили в присутствии 1 М хлорида натрия. Результаты испыта­ний суммированы в таблице. Показано, что трехстадийное выщелачивание обеспечило наиболее высокое извлечение меди и цинка из исследуемого концентрата. При этом суммарное время пре­бывания было намного меньше, чем при обычном одностадийном процессе биовыщелачивания в предыдущих экспериментах (5 и 7 суток соответственно), который обеспечил относительно низ­кую степень извлечения металлов и не позволял эффективно удалять мышьяк из концентрата [6].

Таблица

Степень выщелачивания цветных металлов

Эксперимент	Извлечение, %	
	Cu	Zn
Биовыщелачивание, 40 °С, время пребывания 4 сут., Ж:Т равно 10:1	16	76
Биовыщелачивание с последующим химическим выщелачиванием биокека при 90 °С	23	83
Биовыщелачивание с последующим химическим выщелачиванием биокека при 90 °С в присутствии 1 М NaCl	54	84
Биовыщелачивание с последующим химическим выщелачиванием кека сульфидного выщелачивания при 90 °С	66	78
Биовыщелачивание с последующим химическим выщелачиванием кека сульфидного выщелачивания при 90 °С в присутствии 1 М NaCl	84	88

Таким образом, в ходе выполненной работы было продемонстрировано, что для переработки сульфидных концентратов, содержащих теннантит, может успешно применяться подход, включающий стадию сульфидного выщелачивания, которая позволяет разрушить минералы мышьяка, а также стадию окислительного выщелачивания (биовыщелачивания или химического выщелачивания с растворами, содержащими ионы Fe³⁺). При проведении химического выщелачивания растворами, содержащими Fe³⁺, проблемой является подбор источника трехвалентного железа, так как его расход может быть достаточно большим. В данной работе в качестве источника Fe³⁺ использовали пульпу процесса биовыщелачивания.

В предыдущей работе [7] было показано, что способом получения растворов с высоким содержанием ионов Fe³⁺ может быть кислотное выщелачивание лежалых хвостов флотации.

Полученные растворы могут быть успешно использованы для выщелачивания некондиционных медно-цинковых концентратов. При этом количество накопленных отходов обогащения позволяет рассчитывать на то, что они послужат ресурсом, который может быть использован для извлечения ценных компонентов в комбинированных процессах переработки других типов минерального сырья [8]. Было показано, что для переработки лежалых хвостов обогащения применимы подходы, основанные на двустадийном кислотном выщелачивании, позволяющие добиться не только высокой степени и селективности извлечения цветных металлов, а также увеличить извлечение золота при цианировании, но и получать продуктивные растворы, содержащие высокие концентрации ионов трехвалентного железа, которые могут быть использованы для выщелачивания других типов сырья [7]. Поэтому полученные результаты позволяют использовать разработанные комбинированные схемы переработки отходов обогащения и некондиционных концентратов, в которых продуктивные растворы выщелачивания отходов используются для выщелачивания некондиционного сырья. Данный подход актуален для действующих ГОКов, на которых запасы руд, пригодных для получения кондиционных концентратов, уже зачастую выработаны, но при этом накоплены отвалы лежалых хвостов обогащения, которые, как правило, не вовлекаются в хозяйственный оборот.

Исследование выполнено при поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-6639.2018.8 и 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. Johnson D. B. Biomining – biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials [Text] / D. B. Johnson // Current Opinion in Biotechnology. 2014. V. 30. P. 24–31.
3. Neale J., Seppälä J., Laukka A. et al. The MONDO minerals nickel sulfide bioleach project: from test work to early plant operation [Text] // Solid State Phenomena. 2017. V. 262. P. 28–32.
4. Булаев А. Г., Меламуд В. С., Воробьева К. С. и др. Биоокисление сульфидных мышьяксодержащих концентратов [Текст] // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: матер. конф. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2018. С. 228–233.
5. Булаев А. Г., Меламуд В. С., Елкина Ю. А. и др. Выщелачивание мышьяксодержащего медно-цинкового продукта [Текст] // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: матер. конф. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2019. С. 159–163.
6. Nazari A. M., Radzinski R., Ghahreman A. Review of arsenic metallurgy: treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic [Текст] // Hydrometallurgy. 2017. V. 174. P. 258–281.
7. Булаев А. Г. Гидрометаллургическая переработка отходов обогащения полиметаллических руд [Текст] // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 433–436.
8. Основные показатели охраны окружающей среды. Статистический бюллетень. Федеральная служба государственной статистики (РОССТАТ). М., 2015. 88 с.

ФАЗОВЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРРОТИНОВ ПРИ НАГРЕВЕ НА ВОЗДУХЕ

А. М. Ключников, Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, С. М. Пикалов
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, *atk8@mail.ru*)

Важным минеральным ресурсом получения никеля, меди, кобальта и драгоценных металлов являются магматические сульфидные медно-никелевые руды. Методом флотационного обогащения их разделяют на медный и никелевый концентраты, перерабатываемые с применением хорошо освоенных пирометаллургических и гидрометаллургических технологий. Повышения качества первичных концентратов добиваются за счет максимального вывода сульфидов железа в хвосты обогащения. Основными сульфидными фазами таких хвостов являются никельсодержащие пирротины $(\text{Fe}, \text{Ni})_{1-x}\text{S}$ ($0 < x < 0,125$). В настоящее время пирротиновые хвосты (концентраты), как правило, складировуют в шламохранилищах. Высокое содержание в них цветных и драгоценных металлов, железа и серы предопределяет значимость исследований по извлечению этих компонентов в товарные продукты [1, 2]. Для обоснования новых пирометаллургических процессов необходимы сведения о фазовых превращениях в ходе нагрева пирротиновых концентратов. По этой причине сохраняет актуальность вопрос воздействия температуры и окислительного потенциала среды на состав и свойства пирротинов. Цель работы – оценка фазовых и химических превращений никельсодержащих пирротинов при нагреве на воздухе.

В качестве исходного образца взят пирротиновый концентрат, получаемый при обогащении медно-никелевых руд, содержащий, % масс.: 55,6 Fe; 32,8 S; 0,88 Ni; 0,08 Co; 4,9 SiO_2 ; 1,7 CaO; 1,3 Al_2O_3 ; 3,0 прочих. Фазовый состав концентрата, рассчитанный из данных рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, % масс.: 70,6–79,9 пирротина $\text{Fe}_{0,88-0,85}\text{Ni}_{0,00-0,02}\text{S}$, 10,3–15,0 магнетита Fe_3O_4 , 3,5–6,6 пентландита $\text{Ni}_{2,95-5,21}\text{Fe}_{5,06-4,04}\text{S}_8$, 6,5 пижонита $(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и 1,2 кальцита CaCO_3 . Крупность частиц концентрата – 90% менее 60 мкм. С целью удаления влаги материал был высушен при 105 °С. По данным РФА основной ($\leq 79,9\%$ масс.) фазой концентрата является промежуточный пирротин 5С [3], имеющий следующие характеристики (PDF № 00-029-0724): эмпирическая формула $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$, сингония гексагональная, структурный тип NiAs, пространственная группа *P*.

Термический анализ образцов проводили методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с применением термоанализатора NETZSCH STA 449 С Jupiter®. Навеску образца помещали в алундовый тигель и нагревали до 1000 °С со скоростью 20 °С/мин в потоке (50 см³/мин) воздуха. Масса навески образца (~9 мг) ограничивала толщину минерального слоя в измерительной ячейке до 0,3 мм. Погрешность измерения массы и температуры составляла $\pm 0,1$ мг и ± 3 °С соответственно. Состав выделяющихся газов оценивали в режиме заданных массовых чисел на сопряженном с термоанализатором квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 С Aëolos.

Фазовый состав образца на воздухе определяли *in situ* методом РФА на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000С, оборудованном высокотемпературной камерой. Дифрактограммы регистрировали в следующих режимах: температуры – 20, 130, 280, 360, 400, 450 и 510 °С, Cu K_α излучение ($\lambda = 0,154051$ нм), графитовый монохроматор на выходящем пучке, геометрия Брэгга – Брентано, диапазон сканирования 20–67° (2 θ), шаг сканирования 0,02° (2 θ), экспозиция 0,6 с. Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF – 2.

Содержание (ω_t , % масс.) пирротина в образце при различных температурах определяли по выражению [4]:

$$\omega_t = \omega_0 \frac{I_t}{I_0}, \quad (1)$$

где ω_0 – содержание пирротина в исходном концентрате, % масс.; I_t и I_0 – интегральные интенсивности пиков, соответствующих отражению (*h k l*) 1 0 2 или 2 0 10 на дифрактограмме пирротина при заданной и начальной (20 °С) температурах, отн. ед.

Состав пирротина оценивали методом Арнольда по выражению [5]:

$$d_{102} = -0,00182 + 0,00767N_{Me} - 0,000069N_{Me}^2 \quad (2)$$

где d_{102} – межплоскостное расстояние, соответствующее отражению 1 0 2 для гексагональных пирротинов (2 0 10 для $Fe_{0,9}S$) [6], нм; N_{Me} – суммарное содержание железа и никеля в пирротине, % ат. Погрешность определения N_{Me} составляла $\pm 0,13\%$ ат.

При нагреве пирротинового концентрата в потоке воздуха до 245 °С выявлено небольшое (0,44%) уменьшение массы образца, в то время как в интервале температур 245–463 °С она возросла на 0,31% (рис. 1). Слабый эндотермический эффект на кривой ДСК при 320 °С указывает на β -переход пирротина. Повышение температуры до 700 °С привело к значительной (10,58%) потере массы. Экзотермический эффект с началом/максимумом при 445/614 °С и сопряженные с ним экстремумы (выше 400 °С) на кривых ионного тока SO_2 и SO_3 связаны с достижением температуры воспламенения пирротина, при которой интенсифицируется его прямое окисление с образованием Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . В интервале 700–1000 °С наклон кривой ТГ существенно уменьшился, убыль массы составила 1,35%.

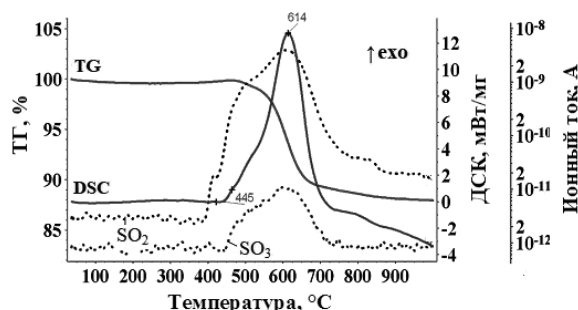


Рис. 1. Термограмма (нагрев 20 °С/мин) пирротинового концентрата в потоке (50 см³/мин) воздуха

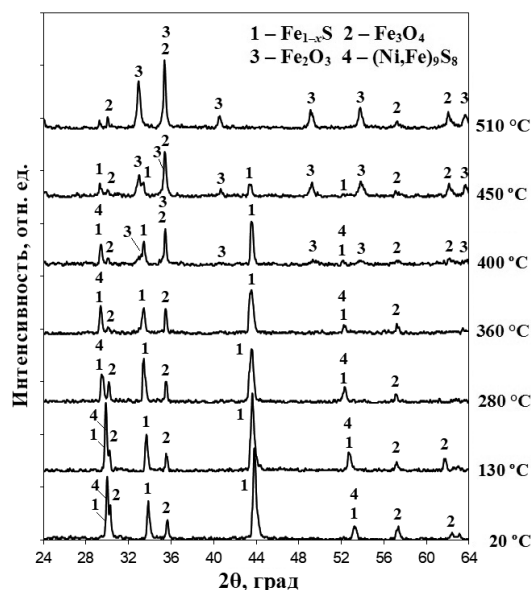


Рис. 2. Дифрактограммы пирротинового концентрата при нагреве на воздухе

Нагрев пирротинового концентрата на воздухе сопровождается изменениями в его фазовом составе (рис. 2, табл. 1). До 480 °С на всех дифрактограммах зафиксированы рефлексы гексагональных пирротинов (PDF № 00-029-0724 и 00-089-1950), при 510 °С они не выявлены. Содержание пирротина в концентрате с повышением температуры закономерно снижается и при 450 °С составляет 12,5% масс., при этом доля металлов в этом минерале увеличивается с 47,30 до 49,65% ат. (табл. 2). Окислительная атмосфера, в отличие от инертной [7], заметно сдвигает состав пирротина в сторону троилита (рис. 3). Область существования пентландита ограничена температурой 400 °С. Выше 280 °С растет интенсивность рефлексов магнетита, при 400 °С отмечено появление гематита (Fe_2O_3).

Основные фазы пирротинового концентрата по данным высокотемпературного РФА (воздух)

Температура, °С	Фазы	Содержание Fe _{1-x} S, % масс.
20	Fe _{1-x} S, Fe ₃ O ₄ , (Ni, Fe) ₉ S ₈	79,9
130	Fe _{1-x} S, Fe ₃ O ₄ , (Ni, Fe) ₉ S ₈	69,4
280	Fe _{1-x} S, Fe ₃ O ₄ , (Ni, Fe) ₉ S ₈	56,0
360	Fe _{1-x} S, Fe ₃ O ₄ , (Ni, Fe) ₉ S ₈	49,8
400	Fe _{1-x} S, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , (Ni, Fe) ₉ S ₈	36,4
450	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Fe _{1-x} S	12,5
510	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	0,0

Таблица 2

Состав пирротина по данным высокотемпературного РФА (воздух)

t, °С	d _{10,2} или d _{20,10} , нм	N _{Me} , % ат.	x	Формула
20	0,2066	47,30	0,102	Fe _{0,898} S
130	0,2075	48,13	0,072	Fe _{0,928} S
280	0,2079	48,53	0,057	Fe _{0,943} S
360	0,2079	48,53	0,057	Fe _{0,943} S
400	0,2079	48,53	0,057	Fe _{0,943} S
450	0,2089	49,65	0,014	Fe _{0,986} S

Фазовые превращения пирротининов при нагреве на воздухе пояснены с привлечением диаграммы состояния системы FeS – FeS₂ [8]. В интервале 20–130 °С исходный политип (5C) меняет химический состав в диапазоне 0,102 ≤ x ≤ 0,072. Между 100 и 210 °С совместное действие температуры и окислителя инициирует переход 5C ↔ 1C. После этого перехода во всем рассмотренном диапазоне температур устойчива структура простой гексагональной ячейки NiAs. Состав пирротина (Fe_{0,943}S), сформировавшийся к 280 °С, сохраняется вплоть до 400 °С, не претерпевая изменений в том числе при β-переходе, температура (320 °С) которого установлена методом ДСК. Дальнейшее повышение температуры, сопряженное с окислением, ведет к обогащению пирротина металлами, при 450 °С его состав приближается к Fe_{0,986}S.

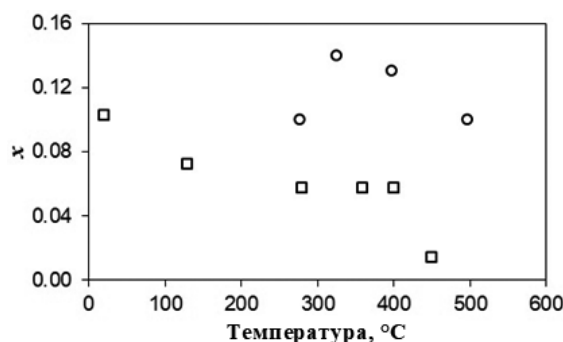
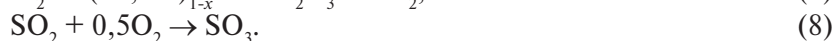
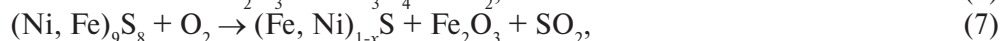
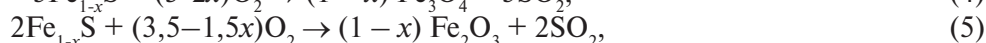
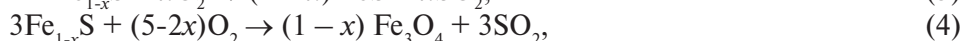
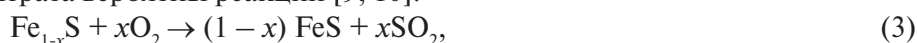


Рис. 3. Влияние температуры на состав пирротина при нагреве на воздухе (□) и отжиге в гелии (○), последнее по данным [7]

В ходе окисления концентрата вероятны реакции [9, 10]:



Часть пирротина переходит в троилит, который затем окисляется с образованием высших оксидов железа и выделением в газовую фазу SO_2 . Пентландит трансформируется в никельсодержащий пирротин [10], также окисляющийся по представленной схеме. Вторичное сульфатообразование не выявлено, так как тонкий слой концентрата в экспериментах обеспечил удаление SO_2 из зоны реакции.

Таким образом, окислительная атмосфера заметно влияет на температуры фазовых переходов и нестехиометрию пирротинов при их нагреве. Выше $400\text{ }^\circ\text{C}$, в период окисления, состав пирротина приближается к троилиту.

Полученные данные полезны для обоснования пирометаллургических технологий переработки пирротиновых концентратов и пирит-пирротиновых хвостов, выделяемых при обогащении медно-никелевых руд и переработке медно-цинковых руд.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24051 мк.

Список литературы

1. Peek E., Barnes A., Tuzun A. Nickeliferous pyrrhotite – «Waste or resource?» // Minerals Engineering. 2011. Vol. 24. Iss. 7. P. 625–637.
2. Selivanov E. N., Klyushnikov A. M., Gulyaeva R. I. Application of Sulfide Copper Ores Oxidizing Roasting Products as Sulfidizing Agent During Melting Nickel Raw Materials to Matte // Metallurgist. 2019. Vol. 63. № 7–8. P. 867–877.
3. Morimoto N., Gyobu A., Mukaiyama H., Izawa. E. Crystallography and stability of pyrrhotites // Economic Geology. 1975. Vol. 70. № 4. P. 824–833.
4. Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, 1990. 288 с.
5. Arnold R. G., Reichen L. E. Measurement of the metal content of naturally occurring, metal deficient, hexagonal pyrrhotite by an x-ray spacing method // American Mineralogist. 1962. Vol. 47. P. 105–111.
6. Carpenter H. C., Desborough G. A. Range in solid solution and structure of naturally occurring troilite and pyrrhotite // American Mineralogist. 1964. Vol. 49. P. 1350–1365.
7. Selivanov E. N., Verzhinin A. D., Gulyaeva R. I. Thermal Expansion of Troilite and Pyrrhotite in Helium and Air // Inorganic Materials. 2003. Vol. 39. № 10. P. 1097–1102.
8. Kruse O. Mössbauer and X-ray study of the effects of vacancy concentration in synthetic hexagonal pyrrhotite // American Mineralogist. 1990. Vol. 75 (7–8). P. 755–763.
9. Kennedy T., Sturman B. T. The Oxidation of Iron (II) Sulfide // Journal of Thermal Analysis. 1975. Vol. 8. P. 329–337.
10. Yu D., Utigard T. A. TG / DTA Study on the Oxidation of Nickel Concentrate // Thermochemica Acta. 2012. Vol. 533. P. 56–65.

УДК 669.181

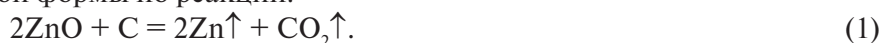
ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ЕГО СУЛЬФАТНЫХ ФОРМ

М. А. Михеенков¹, О. Ю. Шешуков^{1,2}, И. В. Некрасов^{1,2}, Д. К. Егузарьян^{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)

Для извлечения цинка из пыли дуговых печей (ДСП) широко используется вельц-процесс, реализуемый во вращающихся [1] или кольцевых [2] печах. В пыли ДСП цинк находится в оксидной форме, и его извлечение возможно выше температуры $1100\text{ }^\circ\text{C}$ за счет восстановления оксида цинка до летучей металлической формы по реакции:



Для оценки возможности удаления цинка из шламов АО «ЕВРАЗ НТМК» предприятие предоставило две пробы шламов: доменного цеха и аспирации пыли мартеновского цеха (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав шламов АО «ЕВРАЗ НТМК», %

Наименование материала	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Fe _{общ}	Zn	S	C
Шлам доменного цеха	6,9	6,2	0,3	2,2	0,37	0,7	55,2	5,1	1,1	9,8
Шлам мартеновского цеха	0,9	0,7	0,45	1,1	1,4	0,1	73,9	5,5	0,4	0

На рисунках 1 и 2 представлены данные фазового анализа исходных шламов.

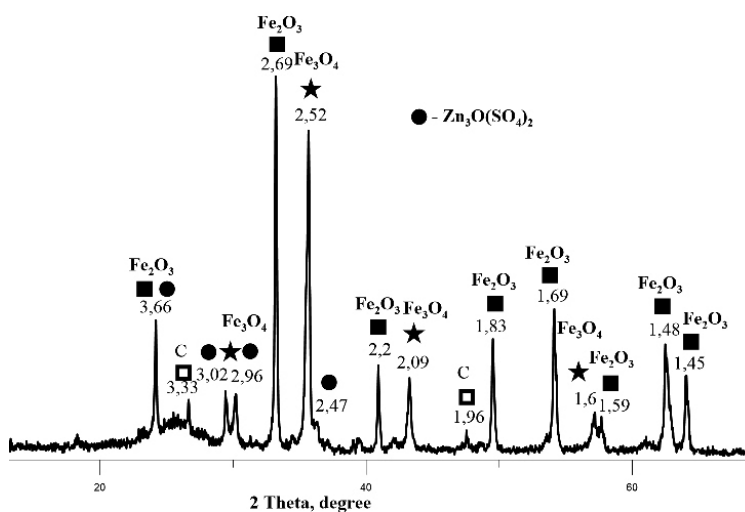


Рис. 1. Данные фазового анализа доменного шлама

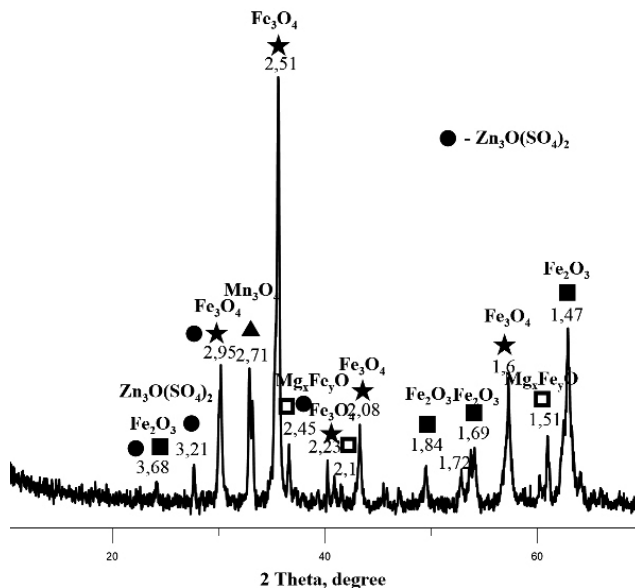
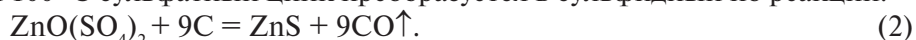


Рис. 2. Данные фазового анализа мартеновского шлама

По данным фазового анализа шламы в основном состоят из оксидов железа. Доменный шлак содержит углерод в виде кокса. Цинк в шламах присутствует в сложной сульфатной форме в виде ZnO(SO₄)₂. Извлечение таких форм цинка из шламов затруднено, поскольку в восстановительных условиях выше температуры 100 °C сульфатный цинк преобразуется в сульфидный по реакции:

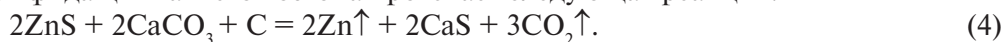


Восстановление сульфида цинка углеродом возможно по реакции:



Результаты термодинамических расчетов свидетельствуют, что протекание реакции (3) возможно только выше температуры 1900 °С. Для реализации на практике подобной технологии потребуется использование специальных высокотемпературных агрегатов, что экономически нецелесообразно.

Нами для преобразования сульфидной формы цинка в оксидную предложено добавлять перед обжигом в сырьевую смесь известняк, магнезит или доломит [3, 4]. При использовании известняка для разложения сульфида цинка и его возгона протекает следующая реакция:



Результаты термодинамических расчетов свидетельствуют, что протекание реакции (4) возможно выше температуры 1100 °С.

Для определения возможности металлизации шламов и удаления цинка по разработанной технологии в шламы добавлялся известняк и кокс. Сырьевая смесь гомогенизировалась совместным помолом и прессовалась. Брикетты 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	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Fe _{общ}	Zn	S	C
Шлам доменного цеха	19,9	20,7	4,8	5,9	0,18	0,7	50,5	0,14	2,7	0
Шлам мартеновского цеха	19,3	20,3	5,4	4,2	2,6	0,3	50,9	0,78	1,1	0

По данным химического анализа, приведенным в таблице 2, в продуктах обжига увеличилось содержание силикатных материалов, а железа уменьшилось. Содержание цинка с 5% снизилось до долей процента. Брикетты доменного шлама после обжига рассыпаются, а брикетты мартеновского шлама сохраняют форму и хорошо металлизуются. Данные фазового анализа мартеновского шлама после обжига приведены на рисунке 3.

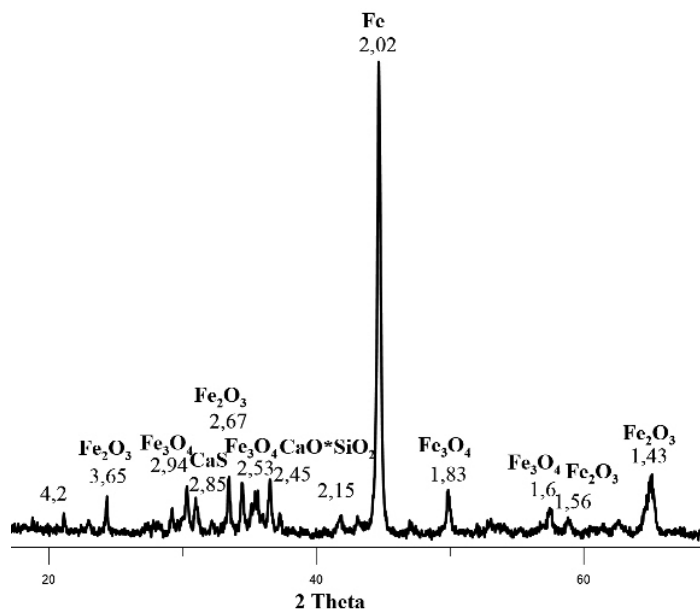


Рис. 3. Данные фазового анализа мартеновского шлама после обжига

По данным РФА, приведенным на рис. 3, видно, что продукты обжига содержат значительное количество металлического железа. Степень металлизации составила 72%. Цинк в продуктах обжига отсутствует.

Результаты испытаний свидетельствуют, что извлечение цинка из металлургических шламов, в которых цинк находится в сульфатных формах, возможно. Поскольку шламы содержат значи-

тельное количество оксидов железа, целесообразно после извлечения цинка преобразовывать их в металлическое железо.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24064\18.

Список литературы

1. Global steel dust. Waelz Kiln technology: [Электронный ресурс]. United States US Global Steel Dust Inc. 109 N. Post Oak Lane #415 Houston, TX 77024. URL: http://www.globalsteeldust.com/waelz_kiln_technology.
2. ZincOx. Korean Recycling Plant: [Электронный ресурс]. Crown House, High Street Hartley Wintney Hampshire RG27 8NW United Kingdom. URL: <https://zincor.com/korean-recycling-plant>.
3. Михеенков М. А., Шешуков О. Ю., Некрасов И. В., Егиазарьян Д. К. Технологические основы переработки сульфидной формы цинка из некоторых техногенных образований // Сборник тезисов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург, 9–13 сентября 2019 г. Т. 3. С. 79–85.
4. Михеенков М. А., Шешуков О. Ю., Некрасов И. В., Егиазарьян Д. К. Оценка возможности комплексной переработки техногенных образований, содержащих сульфид цинка // 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. 368–372.

УДК 66.022.52

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СВИНЦА И ВИСМУТА

С. К. Плеханов¹, В. А. Шунин¹, П. А. Архипов², Ю. Р. Халимуллина², С. А. Краюхин³
*(1 – АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, S.Plehanov@elem.ru;
2 – ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, arh@ihite.uran.ru;
3 – НЧОУ ВО «ТУ УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, s.krauhin@tu-ugmk.com)*

В рамках действующей в АО «Уралэлектромедь» программы диверсификации производства проводятся различные изыскания по расширению номенклатуры производимой продукции. Одно из наиболее перспективных направлений диверсификации – получение висмута повышенной чистоты (более 99,999%).

В филиале «Производство сплавов цветных металлов» АО «Уралэлектромедь» (пос. Верхнейвинский) внедрен процесс Kroll-Betterton – пирометаллургическое рафинирование свинца от висмута при помощи магния или кальция, в результате которого в качестве попутного продукта получают висмутистый свинец, содержащий от 4 до 12% висмута и являющийся перспективным сырьем для производства висмута повышенной чистоты.

Наиболее эффективными способами разделения свинца и висмута являются гидроэлектрометаллургический и пироэлектрометаллургический [1]. В рамках исследований по получению висмута повышенной чистоты в укрупненно-лабораторных условиях были рассмотрены оба способа.

Гидроэлектрометаллургический способ заключается в электролизе свинцово-висмутистого сплава в кремнефтористоводородном электролите с получением марочного свинца и висмутового концентрата в виде шлама. Испытания способа проводили в электролизере из полипропилена с постоянными катодами из нержавеющей стали (опыты 1 и 2 при плотностях тока 75 и 150 А/м² соответственно) и свинца (опыт 3 при плотности тока 150 А/м²). Для испытаний был подготовлен сплав, содержащий 91,5% свинца и 8,3% висмута, который отлили в форму лабораторных анодов. Приготовленный электролит имел следующий состав, г/дм³: Pb²⁺ – 65, H₂SiF₆ – 100, H₃BO₃ – 3. Промывку катода и анодных остатков после электролиза для связывания образующейся при ги-

дрозлизе соли $PbSiF_6$ плавиковой кислоты, проводили раствором борной кислоты концентрацией $1,5 \text{ г/дм}^3$ при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

В процессе электролиза свинцово-висмутистого сплава образовывался шлам, который не осаждался на дно ванны, а оставался в виде рыхлой корки на аноде. Данный шлам счищали щеткой и промывали. Полученный шлам по сути представлял собой висмутистый концентрат, содержащий от 87 до 89,4% висмута и от 1,5 до 2,3% свинца. В результате его переплава можно получить черновой висмут с содержанием металла не менее 95%. В таблице 1 приведены составы продуктов, полученных при гидрометаллургическом способе переработки свинцово-висмутистого сплава.

Таблица 1

Химический состав продуктов, полученных при гидрометаллургическом способе переработки свинцово-висмутистого сплава (% масс.)

Элемент	Аноды Pb-Bi, %		Свинец катодный, %			Шлам, %		
	стружка	темплет	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
Pb	91,8	91,5	99,8	99,8	99,8	1,6	2,3	1,5
Bi	8,0	8,3	<0,0020	<0,0020	0,0033	87,1	87,8	89,5
Cu	<0,0100	0,0025	0,0038	0,0018	—	0,4400	0,0500	0,0800
As	<0,0100	0,0029	0,0180	0,0011	0,0007	0,2700	0,0500	<0,0001
Sb	0,0200	0,0087	0,0075	0,0003	0,0003	0,0050	<0,0001	0,1190
Sn	0,0200	0,0190	<0,0004	0,0015	0,0009	0,0700	0,1400	0,0180
Fe	—	<0,0003	<0,0003	0,0047	<0,0003	—	—	—
Zn	—	0,0400	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,0500	0,0300	0,0300
Ag	—	0,0003	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,0200	0,0180	0,0150

Достоинствами гидроэлектрометаллургического способа являются высокие технико-экономические показатели. Непосредственно при проведении электролиза таких осложнений процесса, как неравномерное растворение анодов или их пассивация, не наблюдали. Напряжение на электролизной ванне было низким — от 0,1 до 0,3 В, удельный расход электроэнергии во время лабораторных исследований составлял от 27 до 73 кВт·ч/т при принятом значении коэффициента трансформации 94%.

К недостаткам способа следует отнести использование дорогостоящих реагентов (H_2SiF_6 , $PbSiF_6$), которые к тому же являются токсичными, необходимость отливки анодов и катодных матриц. Кроме этого, реализация гидрометаллургической технологической схемы в промышленном масштабе является достаточно сложной, поскольку потребует организации целого ряда основных и вспомогательных операций: приготовления растворов реагентов, электролиза, фильтрации, промывки и сушки шлама, выплавки чернового висмута из шлама. Стоит отдельно отметить, что наличие в схеме гидрометаллургических операций неизбежно ведет к образованию сточных вод, которые требуют очистки.

Пирометаллургический способ заключается в электролизе свинцово-висмутистого сплава в хлоридных расплавах, сопровождающемся выделением свинца в катодной области и висмута в анодной. Испытания способа проводили в электролизной ячейке типа «тигель в тигле». Анодом служила диафрагма из пористой керамики, помещенная в алундовый тигель — катод. В качестве электролита использовали солевую смесь, содержащую 22% KCl и 78% $PbCl_2$. Индивидуальные соли, как правило, не используют из-за их высокой температуры плавления и сравнительно высокой упругости паров [2]. Смесь солей засыпали в предварительно прогретый тигель и расплавили. Далее в расплав помещали пористую керамическую диафрагму. В анодную область (диафрагму) загружали свинцово-висмутистый сплав, содержащий 93,3% свинца и 6,7% висмута, а в катодную — свинец марки С1. Металлические токоподводы были отделены от электролита алундовыми трубками.

Процесс рафинирования проводили в две стадии: на первой стадии свинец растворялся в солевом расплаве и восстанавливался до металла на катоде, висмут при этом накапливался в анодном пространстве; на второй стадии происходила доочистка висмутистого концентрата от свинца в анодном пространстве. Рабочие значения параметров электролиза были следующими: температура — от 500 до 572 $^\circ\text{C}$, токовая нагрузка — от 3 до 8 А, длительность процесса — 108 ч. В таблице 2

приведены составы продуктов, полученных при пирометаллургическом способе переработки свинцово-висмутистого сплава.

Таблица 2

Химический состав продуктов, полученных при пирометаллургическом способе переработки свинцово-висмутистого сплава (% масс.)

Наименование материала	Pb, %	Bi, %	Sb, %	Fe, %	Zn, %
<i>Исходный Pb-Bi сплав</i>					
Pb-Bi сплав (исходный)	93,34	6,65	0	0,0061	0
<i>Катодный свинец</i>					
Катодный свинец 1 (I стадия 1, 22 ч)	99,95	0,027	0,014	0,0066	0
Катодный свинец 2 (I стадия 1, 42 ч)	99,97	0,010	0,015	0,0061	0
Катодный свинец 3 (I стадия 1, 67 ч)	99,96	0,013	0,015	0,0060	0,0040
Катодный свинец 4 (I стадия 1, 95 ч)	99,98	0,008	0	0,0079	0
Катодный свинец 5 (II стадия 1, 108 ч)	99,62	0,370	0	0,0064	0
<i>Требования к СЗС по ГОСТ 3778-98</i>	$\geq 99,5$	$\leq 0,15$	$\leq 0,2$	$\leq 0,01$	$\leq 0,07$
<i>Анодный продукт</i>					
Анодный продукт 1 (I стадия 1, 22 ч)	60,00	16,70	0	0,0093	0
Анодный продукт 2 (I стадия 1, 42 ч)	55,40	24,60	0	0,0063	0
Анодный продукт 3 (I стадия 1, 67 ч)	50,80	40,40	0	0,0058	0
Анодный продукт 4 (I стадия 1, 295 ч)	28,70	69,61	0,0093	0,0071	0
Анодный продукт 5 (II стадия 1, 108 ч)	0,37	97,40	0,0022	0,0049	0,0037
<i>Требования к Bi^2 по ГОСТ 10928-90</i>	$\leq 2,6$	$\geq 97,0$	$\leq 0,008$	$\leq 0,001$	$\leq 0,005$
Анодный продукт 6 (после переплава)	0,0054	99,99	0	0,0068	0
<i>Требования к $Bi00$ по ГОСТ 10928-90</i>	$\leq 0,01$	$\geq 99,5$	$\leq 0,00002$	$\leq 0,001$	$\leq 0,0005$

Полученный при электролизе катодный свинец соответствует марке СЗС по требованиям ГОСТ 3778-98 «Свинец. Технические условия»; висмут после дополнительной очистки от железа до содержания менее 0,001% масс. может соответствовать марке Bi^2 согласно ГОСТ 10928-90 «Висмут. Технические условия». Переплав анодного продукта позволяет удалить свинец, оксиды сурьмы и цинка и получить продукт, который, также после доочистки от железа, может соответствовать марке $Bi00$.

Достоинствами способа пирометаллургической переработки свинцово-висмутистого сплава являются низкие удельные расходы электроэнергии и электролита, а также высокое качество очистки от сопутствующих примесей [3, 4].

В таблице 3, согласно предварительной оценке, приведено сравнение основных экономических показателей гидрометаллургической и пирометаллургической технологий получения висмута из свинцово-висмутистого сплава.

Таблица 3

Основные экономические показатели способов переработки свинцово-висмутистого сплава с получением товарного висмута

Способ	Цеховая себестоимость переработки сплава		Чистая прибыль		Срок окупаемости, лет
	на 1 т, руб.	на год, млн руб.	на 1 т, руб.	на год, млн руб.	
Гидрометаллургический	156 692	149,8	2 327	2,1	10,2
Пирометаллургический	162 812	142,2	9 325	8,1	6,0

Основными критериями для выбора технологии переработки свинцово-висмутистого сплава является срок окупаемости проекта и простота внедрения на предприятии. По предварительной экономической оценке, пирометаллургическая технология окупится через 6 лет, тогда как гидрометаллургическая – через 10,2 года. Кроме этого, в пользу первой технологии выступает

отсутствие необходимости организации участка по очистке сточных вод, а также получение продуктов с более высокими содержаниями свинца и висмута.

Вариант реализации пирометаллургического способа включает в себя: электролитическую переработку слитков в расплаве хлоридов с получением катодного свинца, направляемого в оборот, и обогащенного висмутистого свинца, также отливаемого в слитки; тонкую очистку висмутистого свинца методами дистилляции и зонной плавки с получением свинца, направляемого в оборот, и марочного висмута.

Выводы. Проведенные испытания и экономическая оценка показали, что наиболее перспективный способ производства висмута – пирометаллургический. В настоящее время в АО «Уралэлектромедь» конструируется опытная установка для электролитического рафинирования висмутистого свинца в расплаве солей с получением катодного свинца и анодного сплава с содержанием висмута от 60 до 95%. Определена целесообразность конструирования и изготовления электролизера с производительностью 15 т/год висмута в черновом металле, что соответствует 25% от годового объема его производства. Это позволит в последующем при переходе на переработку всего объема образующегося висмутистого свинца изготовить и внедрить аналогичные электролизные установки, без необходимости дополнительного их масштабирования.

Список литературы

1. Вигдорович В. Н., Самсон Ю. У., Шавга В. А. Электрохимические методы рафинирования висмута. М.: Министерство цветной металлургии СССР, 1969. 20 с.
2. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. Получение висмута и свинца электролизом расплавленных солей // Украинский химический журнал. 1981. Т. 47. № 11. С. 1138–1148.
3. Халимуллина Ю. Р. Электролитическое рафинирование свинцово-висмутовых сплавов в хлоридном расплаве: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / Ю. Р. Халимуллина. Екатеринбург, 2012. 133 с.
4. Селиванов Е. Н., Ключников А. М., Королев А. А. и др. Межфазное распределение элементов при двухстадийной высокотемпературной электрохимической переработке свинцово-висмутистых сплавов // Металлург. 2019. № 10. С. 90–96.

УДК 669.23

ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Е. А. Рябухин¹, В. Г. Лобанов¹, А. В. Ермаков², Г. Ф. Кузьменко², В. А. Скоморохов²
(1 – ФГАОУ ВО УрФУ им. Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, e.ryabukhin@gmail.com;
2 – АО «Уральские инновационные технологии», г. Екатеринбург, Россия, office@pm-ural.com)*

На большинстве отечественных и зарубежных предприятий для переработки концентратов платиновых металлов используют технологию, базовым процессом которой является хлорирование. Технологическая простота, высокая скорость головного вскрытия сырья делают эту технологическую концепцию приоритетной [1]. После выделения основной массы благородных металлов из продуктивных растворов хлорирования традиционными методами образуются маточные растворы, содержащие широкий спектр цветных металлов. Методами нитрования эти металлы переводят в форму плохорастворимых соединений – гидратные осадки. Значимое содержание благородных металлов, селена, теллура, меди и др. делают поиск рациональной технологии комплексной переработки таких осадков весьма актуальной.

Большое внимание обсуждаемой проблеме уделяется на ОАО «Красцветмет» [2]. С учетом особенностей химического и фазового составов гидратных осадков нитрования данного предприя-

тия предпочтение отдается сернокислотному выщелачиванию и последующей цементации меди и перешедших в раствор благородных металлов железным скрапом. Полученный цементат перерабатывают электролизом.

Известны альтернативные методы, к примеру [3], с целью выщелачивания амфотерных металлов предлагается проводить обработку осадков в растворе гидроксида натрия. Нерастворимый остаток отправляют на плавку вместе с цементатами металлов платиновой группы (МПП).

В другом случае [4] выщелачивание гидратных осадков в растворе NaOH предложено проводить в присутствии восстановителя, в качестве которого используют гидразин-гидрат. В нерастворимом остатке концентрируют металлы платиновой группы, а щелочной раствор отправляют на извлечение неблагородных элементов.

Объектом исследований в данной работе являются гидратные осадки нитрования (ГОН), образующиеся при переработке концентратов МПП в условиях АО «Уралинтех». По результатам предварительного анализа, состав осадка приведен в таблице 1.

Таблица 1

Состав гидратных осадков нитрования, %

Ag	Au	Pt	Pd	Rh	Ru	Se	Te	Pb	Cu	As	Fe
0,08	0,09	0,02	0,06	0,06	0,11	28,8	23,85	2,46	6,9	3,51	11,67

Обращает на себя внимание преобладающее присутствие в ГОН селена и теллура, что принципиально отличает это сырье от перерабатываемого на ОАО «Красцветмет». Фазовый состав шлама на текущий момент не изучен, но с учетом условий его образования не вызывает сомнения преимущественно оксидный (гидроксидный) характер соединений [5]. Основными составляющими ГОН, которые могут представлять товарную ценность, являются благородные металлы, селен, теллур и медь.

При выборе приоритетных направлений переработки любого сырья цветных металлов имеется альтернатива пиро- и гидрометаллургических подходов. Очевидно, что продуктом прямой осадительной плавки ГОН в присутствии восстановителя будет многокомпонентный сплав, переработка которого весьма затруднительна. При формировании гидрометаллургических концепций переработки сырья, содержащего драгметаллы, стремятся максимально полно оставлять благородные металлы в нерастворенном осадке. Получаемый в итоге богатый концентрат золота и платиновых металлов может быть направлен в голову основной технологии – на хлорирование. С учетом этой особенности представляется разумным целью головной операции ставить селективное выщелачивание основных компонентов – селена и теллура. На втором этапе целесообразно переводить в раствор цветные металлы и железо. Вместе с тем максимально полное сохранение драгметаллов в нерастворенном осадке остается актуальным на любой стадии обработки [6].

С целью проверки основных показателей отмеченного подхода проведена серия тестовых опытов с использованием следующих реагентных режимов, реализуемых последовательно: использование комплексобразователей; щелочной – кислотный; щелочной в присутствии восстановителей – кислотный.

Частную пробу влажного исходного шлама сушили до постоянной массы при температуре 110 °С, после чего усредняли. Навески обрабатывали в растворах заданного состава в лабораторных стаканах с механическим перемешиванием. Совпадающие условия проведения всех опытов: массы навесок сухого ГОН – 10 г; температура 90 °С; продолжительность – 1 час.

В качестве комплексона использовали трилон Б в растворе щелочи. Проведено два растворения ГОН в растворе щелочи концентрацией 150 г/дм³, при отношении Ж:Т, равном 10:1. Во втором опыте в щелочной раствор добавили 3 г трилона Б. Поскольку в составе исходных ГОН часть драгметаллов может находиться в виде соединений, представляло интерес оценить степень перехода их в выщелачивающий раствор. Для оценки отмеченной особенности раствор щелочной обработки обрабатывали гидразин-гидратом (20 г/дм³).

Нерастворенные остатки фильтровали, сушили и анализировали с использованием рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Полученные данные сопоставляли по изменению массы твердого и степени перехода компонентов в раствор (табл. 2). Данные о поведении платиновых металлов отсутствуют, поскольку чувствительность использованного оборудования не превышает 0,02%.

Состав полученных продуктов, %

Параметры	NaOH – 150 г/дм ³		NaOH – 150 г/дм ³ Трилон Б – 30 г/дм ³		Содержание в осадке восстановительной обработки фильтрата, %
	Выход остатка		36,5%		
Элемент	Содержание в остатке, %	Степень перехода в раствор, %	Содержание в остатке, %	Степень перехода в раствор, %	
Fe	33,12	0	34,5	0	–
Cu	16,27	0	12,2	0	46,9
Pb	7,624	0	8,17	0	2,7
Sb	5,002	5,7	5,65	9,7	0,38
Te	2,805	34,4	3,62	32,1	16,8
Bi	2,717	0	2,86	0	–
Ni	0,719	0	0,471	0	–
Se	0,71	74,7	1,28	69,9	0,2
Ag	0,185	0	0,205	0	–
Au	0,141	0	0,122	0	–
Pd	0,068	0,3	0,072	1,5	1,6
Pt	–	–	–	–	0,12

Из результатов следует, что наличие комплексообразователя не оказало значительного влияния на выход нерастворенного остатка, составы которых по двум опытам близки. При обработке ГОН в щелочи Pd и Pt частично переходят в раствор, что крайне нежелательно.

С учетом полученных результатов на следующем этапе провели эксперимент в условиях, рекомендованных в патенте [3]: навеску ГОН обрабатывали в растворе щелочи в присутствии гидразин-гидрата (Ж:Т равно 5:1), концентрация NaOH – 150 г/дм³, гидразин-гидрата – 50 г/дм³. Выход нерастворенного остатка составил 18%, его состав приведен в таблице 3. Результаты анализа показали, что основными компонентами остатка являются железо, медь, заметно присутствие золота и серебра.

Таблица 3

Состав нерастворенного остатка при обработке ГОН в растворе щелочью с гидразин-гидратом

Элемент	Содержание в остатке, %	Степень перехода в раствор, %
Fe	28,91	0
Cu	17,24	0
Pb	6,91	0
Sb	4,87	4,3
Te	4,84	74,1
Bi	2,32	0
Ni	0,605	0
Se	2,23	42,5
Ag	0,173	0,2
Au	0,102	0

Изучена возможность более полного разложения ГОН путем обработки полученных нерастворимых остатков от щелочного растворения выщелачиванием в серной кислоте. В этом опыте исходная масса навески составляла 20 г. Сразу после выщелачивания в NaOH при отношении Ж:Т, равном 5:1, пульпу фильтровали и нерастворимый остаток подвергали сернокислотному выщелачиванию. Примерная концентрация H₂SO₄ составляла 400 г/дм³, продолжительность выщелачивания 60 минут. Состав продуктов представлен в таблице 4.

Выход кека двухстадийной обработки составил 6,5% от исходной массы ГОН. Основными компонентами полученного продукта являются свинец и сурьма.

Состав чека сернокислотного выщелачивания, %

Элемент	Содержание в остатке, %	Степень перехода в раствор, %
Pb	29,39	0
Sb	21,71	0
Bi	9,49	13,6
Te	5,24	0
Fe	1,55	94,7
Au	0,653	0
Ag	0,548	0,3
Se	0,391	89,5
Sn	0,305	96,1
Cu	0,195	98,8

Выводы. При обработке ГОН щелочными растворами благородные металлы частично переходят в раствор. В присутствии восстановителя гидразин-гидрата переход драгметаллов в раствор минимизируется. Наличие Трилона Б в выщелачивающем растворе не сопровождается повышением степени разложения ГОН. Двухстадийная щелочная-кислотная обработка ГОН позволяет сократить массу нерастворенного остатка в 15–20 раз. Пропорционально увеличивается содержание благородных металлов в полученном продукте, который эффективно может быть переработан в основной технологии.

Список литературы

1. Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С. *Металлургия благородных металлов*. Кн. 2. М.: Руда и металлы, 2005. 356 с.
2. Вязовой О. Н. *Разработка технологии извлечения металлов платиновой группы из гидроксидов нитрования аффинажного производства*: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Иркутск, 2010. 24 с.
3. Пат. РФ 2034061. *Способ совместной переработки гидроксидов и цементатов производства металлов платиновой группы* / Сидоренко Ю. А., Смирнов П. П. Оpubл. 30.04.1995.
4. Пат. РФ 2410451. *Способ переработки гидроксидов нитрования аффинажного производства платиновых металлов* / Рюмин А. И., Вязовой О. Н. Оpubл. 27.01.2011.
5. Михнев А. Д., Вязовой О. Н. *Изучение соосаждения палладия, родия и рутения с оксигроксидами цветных металлов и элементов* // *Химическая технология*. 2008. № 5. С. 213–216.
6. Борбат В. Ф. *Металлургия платиновых металлов*. М.: *Металлургия*, 1977. 168 с.

УДК 669.712: 669.871.002.053

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ СКАНДИЯ И АММОНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Л. А. Пасечник, И. С. Медянкина, В. М. Скачков, О. Д. Линников, С. П. Яценко
(Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru)

Скандий считается одним из перспективных металлов для получения легких сплавов, твердооксидных топливных элементов и др. [1]. При этом является дорогим металлом благодаря низкому содержанию в сырье и сложной технологии извлечения [2]. В последнее время предпринимается много попыток по разработке технологии извлечения скандия из красных шламов (КШ) [3, 4]. Наибольшими темпами развиваются сорбционно-экстракционные методы, которые со-

пряжены с неселективным извлечением скандия, трудностями при очистке и загрязнением продуктов железом, титаном и др. Таким образом, необходимо существенно снизить количество примесей перед тонкой очисткой.

Ранее на опытном участке отработано извлечение скандия при карбонизации КШ газовыми выбросами от печей спекания глиноземного производства с получением скандиевого концентрата [5]. Основная масса перешедших при карбонизации в раствор примесей, при плавном регулировании рН (с рН 9 до 11), удаляется с получением на последней стадии скандиевого концентрата. Этот метод дает невысокое (до 25–30%) извлечение скандия, однако позволяет использовать оборудование глиноземного производства, что делает его экономически и технологически привлекательным.

Вскрытие и переработку чернового скандиевого концентрата предложено вести с использованием сернокислых растворов, для которых известно большое количество сорбционно-экстракционных реагентов. Перспективными являются методы осаждения малорастворимых соединений, которые применяют при твердофазном извлечении металлов из сорбционных материалов или экстракционных сред. Однако малорастворимые в воде простые фториды, карбонаты и оксалаты скандия образуют при избытке осадителя растворимые комплексные соединения, что увеличивает потери скандия. Присутствие повышенных количеств примесей при малой концентрации скандия существенно осложняет процессы комплексообразования в растворах и твердых фазах, ведет к потере химической индивидуальности и в целом изменяет поведение скандия при осаждении его соединений. Поэтому поиск условий полного осаждения скандия с отделением от примесей других металлов, в том числе и изучение физико-химических свойств новых гравиметрических форм, остается актуальным и в настоящее время.

В предыдущих работах разработано осаждение комплексного сульфата $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$, термическое разложение которого приводит к получению оксида скандия Sc_2O_3 [6]. Поскольку сведения о комплексных соединениях скандия достаточно подробно обобщены в работе [2], нами были предварительно изучены скандосульфаты аммония двух составов: $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$. Впервые идентифицированы полиморфные структуры, неизвестные ранее, и определены условия их формирования [6, 7]. Для переработки скандиевого концентрата в настоящей работе определены растворимость скандосульфатов в зависимости от концентрации H_2SO_4 и условия разделения скандия и некоторых металлов-примесей.

Синтез образцов требуемого состава проводили кристаллизацией в присутствии NH_4Cl . Фотографии образцов (рис. 1) свидетельствуют о высокой кристалличности при различной морфологии: шестигранные призмы $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ и удлиненные волокна $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ – в соответствии с типом кристаллической структуры. Кристаллы в обоих случаях со стекляннным блеском, прозрачные и довольно хрупкие. Химический анализ (табл. 1) показал соответствие аналитического состава расчетному, а рентгенофазовый – отсутствие примесных фаз. Методом термогравиметрии (ДТГ) подтверждено отсутствие кристаллизационной и сорбированной воды. Растворимость исследовали изотермическим методом, выдерживая растворы с избытком соответствующего соединения в герметично закрытых сосудах при $20,0 \pm 0,5$ °С с постоянным перемешиванием.

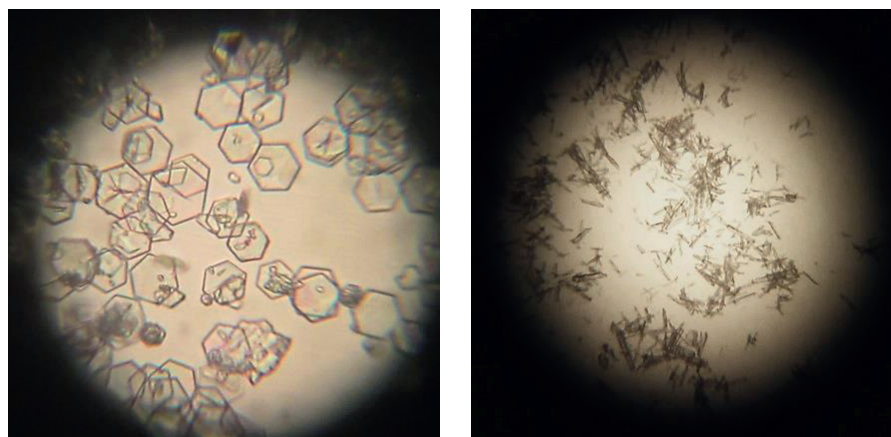


Рис. 1. Микрофотографии $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ ($\times 800$) и $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ ($\times 400$)

Состав синтезированных продуктов

Состав	Найдено				По расчету		
	NH ₄	Sc	SO ₄	Молярное отношение NH ₄ :Sc:SO ₄	NH ₄	Sc	SO ₄
NH ₄ Sc(SO ₄) ₂	6,94±0,39	18,0±0,5	76,39±3,00	0,97:1:1,99	7,07	17,62	75,32
(NH ₄) ₃ Sc(SO ₄) ₃	13,63±0,64	12,0±0,5	75,50±3,00	2,84:1: 2,94	13,97	11,61	74,42

Для оценки значений растворимости исходили из допущения, что диссоциация скандосульфатов в воде и сернокислых растворах протекает по схеме:



Тогда произведение растворимости (ПР), представляющее константу равновесия (K_s) этого процесса, можно рассчитать по уравнению:

$$ПР = K_s = [NH_4^+]^m \times [Sc^{3+}]^n \times [SO_4^{2-}]^k, \quad (2)$$

где $[NH_4^+]$, $[Sc^{3+}]$, $[SO_4^{2-}]$ – экспериментальные концентрации ионов в растворе в состоянии равновесия с учетом того, что ионная сила водного раствора близка к нулю, а коэффициенты активности всех ионов равны единице. При нулевой ионной силе концентрационное произведение растворимости совпадает с термодинамическим (ПР⁰) и может быть использовано для приближенного расчета изменения стандартной энергии Гиббса реакции растворения:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln ПР^0, \text{ где } ПР^0 \approx ПР. \quad (3)$$

В момент достижения концентраций ионов в растворе в соответствующих степенях величины ПР дальнейшее их увеличение прекращается, хотя динамический характер равновесия (1) между осадком и ионами в растворе сохраняется. Растворимость соединения (S , моль/дм³), которая отражает равновесную концентрацию вещества в его насыщенном растворе, связана с ПР соотношением:

$$S = \sqrt{(m+n+k) \frac{K_s}{m^m \times n^n \times k^k}}. \quad (4)$$

В сернокислых средах при оценке растворимости пренебрегали незначительным изменением кислотности вследствие растворения двойных сульфатов. В растворах с повышенной концентрацией серной кислоты скандий существует в виде комплексных сульфатных анионов Sc(SO₄)₂⁻, Sc(SO₄)₃³⁻ [2], на основе которых и происходит кристаллизация двух типов скандосульфатов. Рассчитанные по уравнениям (2) – (4) величины приведены в таблице 2. Сравнение результатов показывает, что по величине ПР оба соединения относятся к малорастворимым. NH₄Sc(SO₄)₂ обладает меньшим значением растворимости, чем (NH₄)₃Sc(SO₄)₃, и, таким образом, может быть более перспективным для осаждения скандия из водных растворов. Растворение соединений в воде в стандартных условиях затруднено вследствие положительной величины ΔG_r^0 .

Таблица 2

Результаты растворимости скандосульфатов в воде

Состав	ПР	ΔG_r^0 , кДж/моль	S , моль/дм ³	S , масс. %
NH ₄ Sc(SO ₄) ₂	1,17·10 ⁻³	16,725	0,131	3,34
(NH ₄) ₃ Sc(SO ₄) ₃	5,84·10 ⁻³	12,740	0,187	7,24

Изменение растворимости NH₄Sc(SO₄)₂ при варьировании кислотности в присутствии постоянного содержания соли – носителя катиона-комплексобразователя 0,5 М NH₄Cl приведено на рисунке 2. Полученные результаты показывают резкое снижение растворимости скандосульфата с увеличением кислотности, связанное с высаливанием в присутствии одноименного иона, подтверждая возможность практически полного осаждения скандия из раствора. Степень осаждения скандия достигает 98% при концентрации более 4,0–4,5 М H₂SO₄ в присутствии катиона-комплексобразователя. Во всем изучаемом диапазоне равновесной фазой был состав NH₄Sc(SO₄)₂.

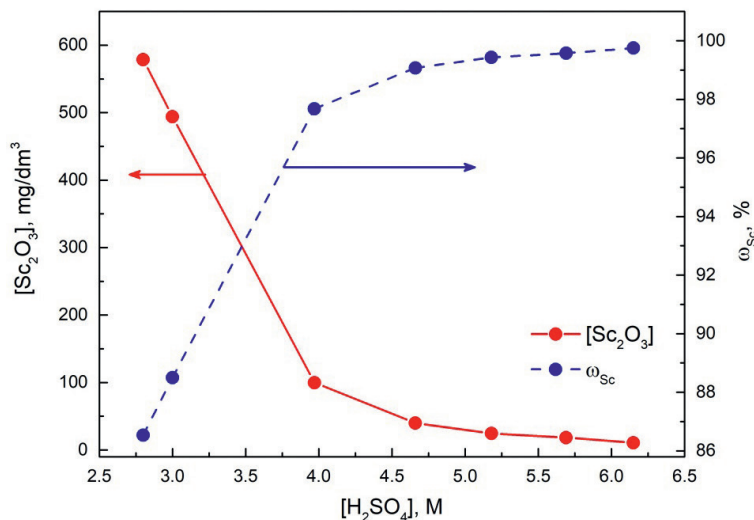


Рис. 2. Влияние кислотности на растворимость $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ в присутствии 0,5 М NH_4Cl

Низкие остаточные концентрации скандия в растворах после осаждения и высокий выход скандия в виде хорошо фильтруемого осадка $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ с достаточно большой молярной массой и невысоким относительным содержанием скандия позволяют использовать это соединение в качестве гравиметрической формы скандия с точно известным постоянным составом. Подобные малорастворимые гидроксид или оксалат скандия, но частично растворимые в избытке осадителя, уже используют при отделении скандия от сопутствующих примесей из многокомпонентных растворов [2]. Из растворов 260–400 г/дм³ H_2SO_4 разработано осаждение сульфата скандия с последующим переводом в гидроксид, при этом потери скандия с маточным раствором и при промывке от примесей достигают 11% от исходного содержания в концентрате около 38 масс. % Sc_2O_3 [8]. На основе различной устойчивости комплексных сульфатов скандия и элементов иттриевой группы их разделение предложено путем создания условий для осаждения комплексного сульфата скандия-калия $\text{K}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$, который в 30 раз менее растворим аналогичных соединений иттрия и иттербия. [9]. Степень осаждения скандия составила 98,26% при его остаточном содержании 0,28 г/дм³ в маточном растворе. Коэффициенты разделения скандия от иттрия $\beta_{\text{Sc}/\text{Y}}$ и иттербия $\beta_{\text{Sc}/\text{Yb}}$ равны 58,92 и 98,8 соответственно.

При осаждении скандия в виде $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ из скандийсодержащего раствора от вскрытия концентрата рассчитаны коэффициенты его разделения и наиболее распространенных металлов – алюминия, железа, циркония и титана, загрязняющих концентрат, выделенный из раствора карбонизации красного шлама. Содержание элементов в исходном растворе изменяли в зависимости от условий получения черного концентрата и варьировали в интервалах, г/дм³: 1–5 Sc, 10–40 Fe(III), до 6–8 Ti, до 8–10 Al, до 10–15 Zr [10]. Для расчета коэффициентов разделения скандия и металлов-примесей использовали выражение:

$$\beta_{\text{Sc}/\text{M}} = (C_{\text{Sc, осад.}} \times C_{\text{M, p-p}}) / (C_{\text{Sc, p-p}} \times C_{\text{M, осад.}}), \quad (5)$$

где $C_{\text{Sc, осад.}}$ и $C_{\text{M, осад.}}$ (%) – содержания скандия и металла-примеси в осадке сульфата скандия-аммония; $C_{\text{Sc, p-p}}$ и $C_{\text{M, p-p}}$ (г/дм³) – содержания скандия и металла-примеси в исходном растворе. Параметры экспериментов при наиболее полном осаждении скандия и рассчитанные коэффициенты приведены в таблице 3. Как следует из полученных данных, на полноту извлечения скандия не оказывает влияние состав соли – носителя катиона-комплексобразователя при исходной концентрации в растворе не менее 1 г/дм³ Sc. При увеличении исходного содержания скандия в многокомпонентном растворе степень осаждения и коэффициенты разделения достигают более высоких величин.

Сравнение коэффициентов разделения показывает, что более высокие значения установлены при отделении скандия от алюминия и железа вследствие более высокого их исходного содержания в концентрате и растворе выщелачивания. Это объясняется тем, что в данных условиях растворимость комплексных сульфатов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, так же как аммонийных сульфацирконата и сульфата титанила, значительно выше, чем скандосульфата. Так, например, при сернокислотной переработке редкометалльных руд разделение осаждением двой-

ных сульфатов происходит из растворов с содержанием более 400–500 г/дм³ TiO₂ с последующей конверсией аммонийных солей в гидроксиды для получения чистых оксидов титана и циркония.

Таблица 3

Параметры разделения металлов и результаты осаждения NH₄Sc(SO₄)₂ из раствора переработки скандиевого концентрата

№	[H ₂ SO ₄], г/дм ³	Состав соли аммония	Концентрация Sc, г/дм ³		Степень осаждения Sc, %	Коэффициенты разделения			
			в исходном р-ре	в маточном р-ре		β _{Sc/Fe}	β _{Sc/Al}	β _{Sc/Ti}	β _{Sc/Zr}
1	350	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,0	0,026	96,86	240	4330	76	98
2	450	CH ₃ COONH ₄	1,7	0,034	96,43	190	4330	105	105
3	500	NH ₄ Cl	1,0	0,015	97,35	208	3840	65	65
4	350	NH ₄ Cl	1,7	0,025	95,50	200	4300	80	105
5	450	NH ₄ Cl	1,7	0,030	96,61	230	4330	105	105
6	500	NH ₄ Cl	4,0	0,016	98,00	258	4540	105	95
Средние значения коэффициентов разделения						220	4280	90	95

Таким образом, отделение скандия от алюминия, железа, титана и циркония путем осаждения комплексного сульфата аммония перспективно с позиций высокой селективности при относительно низких его концентрациях в растворе – менее 10 г/дм³ Sc. Важной особенностью метода является способность скандосульфата образовывать устойчивый крупнокристаллический осадок точного состава NH₄Sc(SO₄)₂, который может быть использован в качестве гравиметрической формы. Насыщенный скандосульфат (NH₄)₃Sc(SO₄)₃, обладая несколько большей растворимостью в воде, имеет благоприятные технологические особенности – волокнистую структуру кристаллитов и лучшую фильтруемость. Изучение влияния условий осаждения этой формы скандосульфата и степени разделения скандия и сопутствующих примесей будет продолжено в дальнейших работах. В целом применение для вскрытия концентратов – серной кислоты и осаждения скандия – сульфата аммония, относящихся к числу наиболее дешевых продуктов химической промышленности, будет способствовать улучшению технико-экономических показателей производства.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИХТТ УрО РАН и при частичной поддержке РФФИ, проект № 20-48-660038\20.

Список литературы

1. Marquis E., Seidman D. Nanoscale structural evolution of Al₃Sc precipitates in Al(Sc) alloys // Acta Mater. 2001. 49 (11). P. 1909–1919.
2. Комиссарова Л. Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 510 с.
3. Яценко С. П., Пасечник Л. А. Скандий: наука и технология. Екатеринбург: Уральский ун-т, 2016. 362 с.
4. Zhang N., Li H. X., Liu X. M. Recovery of scandium from bauxite residue – red mud: a review // Rare Met. 2016. 35 (12). P. 887–900.
5. Пасечник Л. А., Пягай И. Н., Скачков В. М., Яценко С. П. Извлечение редких элементов из отвального шлама глиноземного производства с использованием отходящих газов печей спекания // Экология и промышленность России. 2013. № 6. С. 36–38.
6. Pasechnik L. A., Tyutyunnik A. P., Enyashin A. N. et al. Synthesis and crystal structure of 3R and 1T' polytypes of NH₄Sc(SO₄)₂ // J. Solid State Chem. 2017. 255. P. 50–60.
7. Pasechnik L. A., Tyutyunnik A. P., Enyashin A. N. et al. Polymorphism and properties of ammonium scandium sulfate (NH₄)₃S(SO₄)₃; new intermediate compound in scandium production // Cryst. Eng. Comm. 2018. 20. P. 3772–3783.
8. Пат. РФ № 2069181. Способ получения оксида скандия / Волков В. В., Кудрявский Ю. П. Опубл. 20.11.1996.
9. Пат. РФ № 2079431. Способ разделения скандия и редкоземельных элементов / Волков В. П., Гущин А. П., Соловьев Б. А. и др. Опубл. 20.05.1997.
10. Пат. РФ № 2658399. Способ разделения скандия и сопутствующих металлов / Пасечник Л. А., Скачков В. М., Тютюнник А. П. и др. Опубл. 21.06.2018. Бюл. № 18.

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦИНКА ПРИ БАРБОТАЖЕ ОКСИДНОГО РАСПЛАВА

*А. С. Вусихис, Г. Ю. Витькина, Р. В. Алекторов, Е. Н. Селиванов
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, 20procents@mail.ru)*

Процессы, основанные на барботаже шлаковых расплавов газообразными восстановителями, являются наиболее эффективными с точки зрения селективности и полноты извлечения полезных компонентов [1–6]. Меняя парциальные давления CO и H_2 в газе и параметры (расход, состав, давление и другие) барботажной обработки оксидных систем, удается селективно выделить медь, никель в виде сплава с железом, цинк, свинец в виде возгонов, а железо сохранить в оксидном расплаве. При этом параметры образования и движения газовых пузырей в расплаве определяют условия взаимодействия фаз. Исследования данных процессов в различных системах показали, что наряду с условиями истечения газа в расплав на гидродинамику процесса существенно влияют такие свойства расплава, как вязкость, поверхностное натяжение и плотность.

Оптимальный расход газа, обеспечивающий пузырьковый режим барботажа, полноту восстановления металла и интенсивное перемешивание расплава достигают глубиной погружения фурмы в расплав и диаметром ее устья, определяющим размеры пузырей. Моделирование процесса проведено на глицерине (плотность 1260 кг/м^3 , поверхностное натяжение $0,0594 \text{ Н/м}$), в который на различную глубину погружали керамическую трубку. Варьированием количества вводимого через трубку азота добивались перемешивания жидкости.

Основные параметры установки: стеклянный стакан высотой 90 мм и диаметром 41 мм, близкий по размерам к тиглю, используемому в модельных экспериментах; глицерин ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) объемом 33 см^3 , что равнозначно, по высоте жидкости, 50 г образца расплава $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CaO-ZnO}$ (с учетом плотности). Высота слоя, занимаемого расплавом, в данном случае – глицерина, составляет 26 мм. Количество газа, введенного в жидкость, контролировали с помощью ротаметра РМ 064 Г. Для моделирования использовали алундовую трубку с внутренним диаметром 5,5 мм, а наружным – 8,3 мм. Выполнение эксперимента в стеклянном стакане позволило вести видеофиксацию процесса образования пузырей и определять скорость их всплытия при расходе газа $0,5\text{--}1,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$ и погружении трубки на глубину до 20 мм (рис. 1).

В ходе экспериментов установлено, что для полного перемешивания жидкости газом в пузырьковом режиме, обеспечивающем формирование на срезе сопла отдельных пузырей, глубина погружения трубки должна составлять $\sim 77\%$ от высоты слоя жидкости (20 мм) при подаче $1,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$ газа. Такие параметры предупреждают выплескивание и «вспенивание» жидкости. Размер пузыря (d_n) зависит от количества газа и при подаче 0,5; 0,8 и $1,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$ составляет 11,1; 12,2; 13,3 мм соответственно.

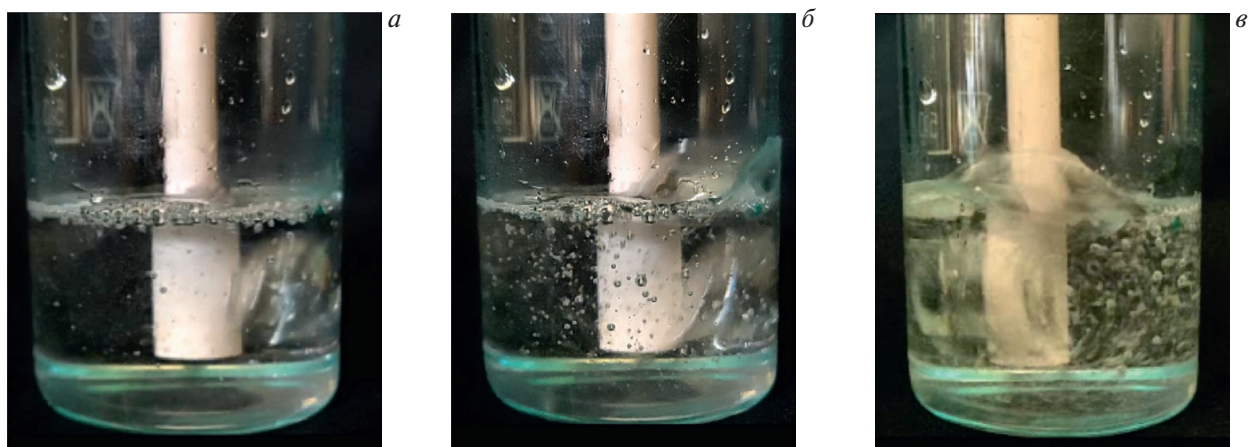


Рис. 1. Вид жидкости при подаче азота через трубку: 0,5 (а), 0,8 (б) и $1,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$ (в)

Уравнение, позволяющее определять размер пузыря с учетом свойств жидкости и интенсивность подачи, выведенное на основании обобщения ряда экспериментов [7], имеет вид:

$$d_n = \left[\left(\frac{6D_{\text{внеш}}\sigma}{g\rho_{\text{ж}}} \right)^2 + 0,03324(V_{\text{г}}^2 D_{\text{внеш}})^{0,867} \right]^{1/6}, \quad (1)$$

где d_n – диаметр пузыря, м; $D_{\text{внеш}}$ – внешний диаметр сопла, м; σ – поверхностное натяжение жидкости, Н/м; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, кг/м³; $V_{\text{г}}$ – количество газа, м³/с.

Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных (рис. 2) показывает, что уравнение (1) может быть использовано для определения размера пузырей, образующихся при барботаже расплава с достаточно высокой точностью. При этом следует отметить, что при введении газа в количестве 1 дм³/мин размер пузыря более чем на 90% зависит от скорости подачи газа, а не от свойств жидкости, поэтому в первом приближении размер пузыря может быть определен по выражению:

$$d_n = \left[0,03324(V_{\text{г}}^2 D_{\text{внеш}})^{0,867} \right]^{1/6}. \quad (2)$$

Критический расход газа ($q_{\text{кр}}$), ведущий к переходу от пузырькового к струйному режиму истечения газа, определяется соотношением:

$$q_{\text{кр}} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{D^3 \sigma \cdot \left(1 - \frac{D}{d}\right)}{\rho_{\text{г}}}}, \quad (3)$$

где $\rho_{\text{г}}$ – плотность газа.

Согласно расчетам, при вдувании в глицерин азота через сопло с внутренним диаметром 5,5 мм истечение газа в пузырьковом режиме будет происходить вплоть до его подачи в количестве 6,5 дм³/мин.

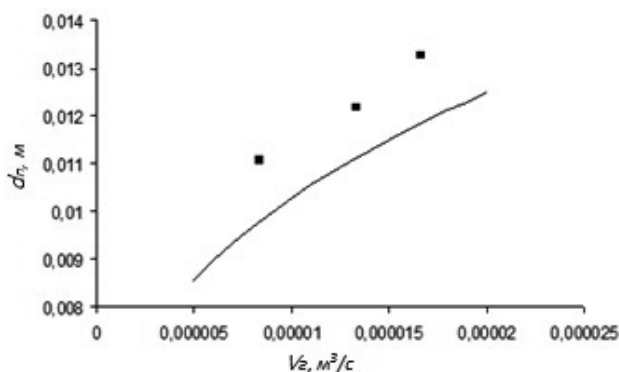
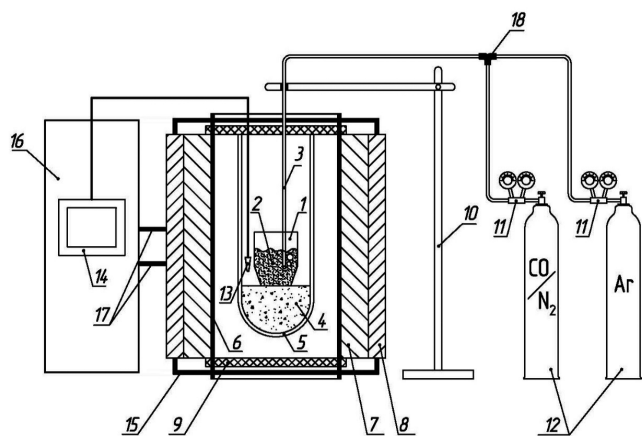


Рис. 2. Изменение диаметра пузыря от интенсивности подачи газа: линия – расчет по уравнению (2); точки – эксперимент

Восстановительную барботажную обработку расплавов, обеспечивающую извлечение цветных металлов в самостоятельные ликвидные продукты, проводили на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 3.



1 – алундовый тигель; 2 – исследуемый расплав; 3 – керамическая трубка для подвода газа; 4 – графитовый наполнитель; 5 – алундовый чехол; 6 – графитовая труба; 7 – печь сопротивления, кожух; 8 – медные платы; 9 – водоохлаждаемая крышка; 10 – удерживающий трубку штатив; 11 – редуктор, расходомер; 12 – баллоны с газом; 13 – термометр; 14 – термоконтроллер; 15 – медные контакты; 16 – трансформатор; 17 – медные шины; 18 – тройник-переключатель

Рис. 3. Схема установки для барботажа расплавов

Контроль и регулировку температурного режима осуществляли термоконтроллером ВАРТА ТП-704. Количество подаваемых газов (N_2 и CO) регулировали ротаметрами типа РМ. Температуру нагрева меняли от 1200 до 1400 °С (с шагом 100 °). Нагрев до заданной температуры проводили в нейтральной среде, создаваемой подачей аргона в печь в количестве 1,5 дм³/мин. По достижении заданной температуры (1200, 1300 или 1400 °С) подачу аргона прекращали, в оксидный расплав через трубку вводили газовую смесь 50% CO – 50% N_2 в количестве 1,0 дм³/мин. Путем намораживания на стальной прут каждые 10 мин отбирали пробу массой 1,5 г. Эксперименты проводили в течение 60 мин. В отобранных пробах определяли содержание цинка химическими методами.

Исходные образцы готовили прокалкой и сплавлением оксида кальция (ч. д. а.), оксида бора (технический) и оксида цинка (х. ч.). Оксидный расплав $CaO-B_2O_3$ охлаждали, измельчали, смешивали с порошком ZnO , загружали в тигель, который устанавливали в печь сопротивления, разогретую до заданной температуры. Мольное соотношение B_2O_3/CaO составляло 3,0, а содержание оксида цинка – около 6%.

Размер пузыря, образующегося при барботаже расплава, определяли по уравнению (2) с учетом того, что в рассматриваемом интервале температур объем газа меняется в соответствии с законом Гей-Люссака. Соответственно, диаметр пузыря будет приблизительно равен 0,02 м во всем интервале температур и содержаний ZnO . Критический расход газа, соответствующий переходу в струйный режим, определяли по уравнению (3) для трубки с диаметром сопла 5,5 мм, с учетом измеренных значений плотности и поверхностного натяжения расплава (табл. 1):

$$\rho = aT + b, \text{ г/см}^3, \tag{4}$$

$$\sigma = cT + d, \text{ мДж/м}^2. \tag{5}$$

Во всем интервале температур и содержаний оксида цинка величина $q_{кр}$ составляет около 5 дм³/мин.

Таблица 1

Коэффициенты уравнений (4) и (5) изменения плотности и поверхностного натяжения расплава $B_2O_3-CaO-ZnO$ с температурой

Содержание ZnO , %	a	b	r^2	c	d	r^2
3,0	-0,0005	3,016	0,965	0,0795	45,61	0,930
5,9	-0,0003	2,899	0,992	0,0745	64,76	0,966

По результатам химического анализа судили о содержании ZnO (C_{ZnO}) в расплаве (рис. 4) и полноте восстановления цинка из расплава при различных температурах.

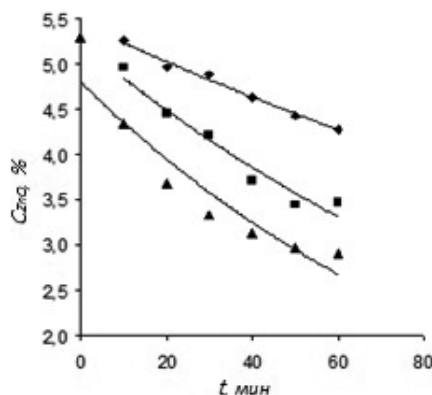


Рис. 4. Изменение содержания ZnO в расплаве от продолжительности его продувки смесью $CO-N_2$ при температурах 1200 (♦), 1300 (■) и 1400 °С (▲)

Восстановление цинка из расплава $B_2O_3-CaO-ZnO$ в ходе обработки монооксидом углерода происходит в условиях интенсивного барботажа. Это позволяет с большой долей вероятности заключить, что на начальной стадии процесс не имеет диффузионных затруднений, а его лимитирующим звеном является химическая реакция



протекающая в кинетическом режиме со скоростью, определяемой зависимостью

$$-d(C_{ZnO})/d\tau = k(C_{ZnO}), \quad (7)$$

где C_{ZnO} – текущее содержание оксида цинка в расплаве, %; τ – продолжительность, мин; k – постоянная, включающая объем расплава, площадь реакционной поверхности и константу химической реакции.

Интегрирование уравнения (7) позволяет определить зависимость изменения содержания оксида цинка в расплаве от продолжительности продувки расплава:

$$C_{ZnO} = C_{ZnO}^0 \cdot \exp(-k\tau), \quad (8)$$

где C_{ZnO}^0 – содержание ZnO в исходном расплаве.

Параметры процесса восстановления, позволяющие с высокой степенью корреляции описать изменения содержания оксида цинка в расплаве от продолжительности продувки и температуры, представлены в таблице 2. В соответствии с уравнением Аррениуса энергия активации процесса восстановления цинка в рассмотренных условиях близка к 90 кДж/моль, что соответствует кинетическому режиму процесса.

Таблица 2

Параметры процесса восстановления цинка из расплава B_2O_3 -CaO-ZnO

$t, ^\circ C$	C_{ZnO}^0	k	r^2
1200	5,451	0,004	0,988
1300	5,229	0,0076	0,935
1400	4,796	0,0097	0,903

Анализ расчетных данных, полученных в результате термодинамического моделирования процесса восстановления цинка из боратного расплава B_2O_3 -CaO-ZnO с исходным содержанием ZnO, равным 6%, монооксидом углерода по методике, представленной в работе [8], показал (рис. 5), что при барботаже расплава, высота слоя которого позволяет достичь равновесного состояния по содержанию CO во всплывающем пузыре, необходимо вводить 50 дм³/кг. В эксперименте с газовой смесью CO-N₂, когда процесс далек от равновесия, эта величина составляет 600 дм³/кг. Эту ситуацию можно пояснить различием в коэффициентах использования CO при восстановлении.

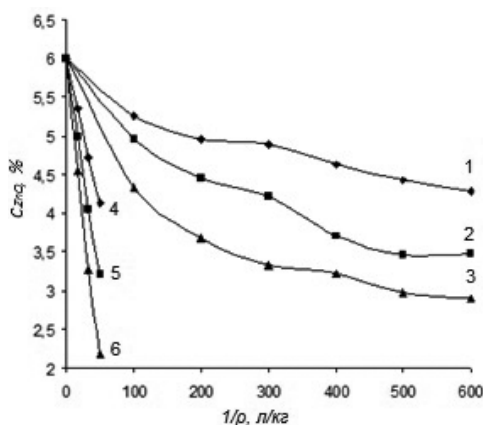


Рис. 5. Изменение содержания оксида цинка в расплаве B_2O_3 -CaO-ZnO в зависимости от количества введенного CO по экспериментальным (1–3) и расчетным (4–6) данным при температурах 1200 (♦), 1300 (■) и 1400 °C (▲)

Коэффициент использования газа-восстановителя (k_{CO}) принят по отношению к его максимальному (полному) использованию на перевод цинка из оксида в металлическое состояние (пар). Как следует из приведенных данных (табл. 3), несоответствие расчета и эксперимента превышает 1 порядок, что свидетельствует о существенном влиянии глубины погружения фурмы и содержания CO в газе на достигаемые показатели.

Коэффициент использования СО (k_{CO}) по модельным и экспериментальным данным

Параметр	Температура, °С		
	1200	1300	1400
эксперимент	0,0079	0,0112	0,014
расчет	0,11	0,16	0,22
$k_{CO}^{расч}/k_{CO}^{эксп}$	13,7	13,8	15,1

Таким образом, проведен сравнительный анализ данных термодинамического расчета и высокотемпературного эксперимента, позволивший выявить особенности восстановления цинка из оксидного расплава. Выведено уравнение для определения размера газовых пузырей для обработки расплава. Подтверждены протекание процесса в кинетическом режиме, значимость температуры и глубины погружения фурмы на отгонку цинка из расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24093 мк.

Список литературы

1. Окунев А. И., Костяновский И. А., Донченко П. А. Фьюмингование шлаков. М.: Metallurgy, 1966. 259 с.
2. Чумарев В. М., Селиванов Е. Н. Роль газовой фазы в кинетике восстановления цинка и железа из шлаковых расплавов углеродом // Металлы. 2013. № 2. С. 28.
3. Фомичев В. Б., Князев М. В., Рюмин А. А. и др. Исследование процесса обеднения шлаков продувкой их газовыми смесями с различным парциальным давлением кислорода // Цветные металлы. 2002. № 9. С. 32–36.
4. Vusikhis A. S., Leontev L. I., Chentsov V. P., Selivanov E. N. Metal phase formation in bubbling reduction of nickel and iron from oxide melt // Theoretical and practical conference with international participation and School for young scientists. 2018. P. 207–214.
5. Вусихис А. С., Селиванов Е. Н., Тюшняков С. Н., Ченцов В. П. Термодинамическое моделирование восстановления металлов из расплавов B_2O_3 -CaO-Ni (Zn, Pb, Cu) O монооксидом углерода // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 59. № 9. С. 125–131.
6. Вусихис А. С., Леонтьев Л. И., Кудинов Д. З., Селиванов Е. Н. Термодинамическое моделирование восстановления никеля и железа из многокомпонентного силикатного расплава в процессе барботажа. Сообщение 1. Восстановитель – смесь CO – CO₂ // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 9. С. 731–736.
7. Ионов А. В., Переворочаев Н. М. Об отрывном диаметре пузырьков СО при обезуглероживании королек металла окисленным шлаком // Известия вузов. Черная металлургия. 1985. № 9. С. 43–47.
8. Вусихис А. С., Леонтьев Л. И., Селиванов Е. Н., Ченцов В. П. Моделирование процесса газового восстановления металлов из многокомпонентного оксидного расплава в барботируемом слое // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 55. № 7. С. 58–63.

УДК 669.2:669.053

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕДНЕНИЯ ШЛАКА АВТОГЕННОЙ ПЛАВКИ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО СЫРЬЯ

С. С. Озеров, Р. А. Пахомов

(ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург, Россия, OzerovSS@nornik.ru)

Одним из стратегических вариантов развития является перевод обогащительного производства ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель» на технологию коллективной флотации для всех сортов руд с получением медно-никелевого коллективного концентрата с соотношением в нем Cu/Ni около 2,05/1, с последующей пирометаллургической переработкой до коллективного фанштейна

на Надеждинском металлургическом заводе (НМЗ). Перерабатывать коллективный концентрат предполагается по следующей пирометаллургической схеме, представленной на рисунке 1.

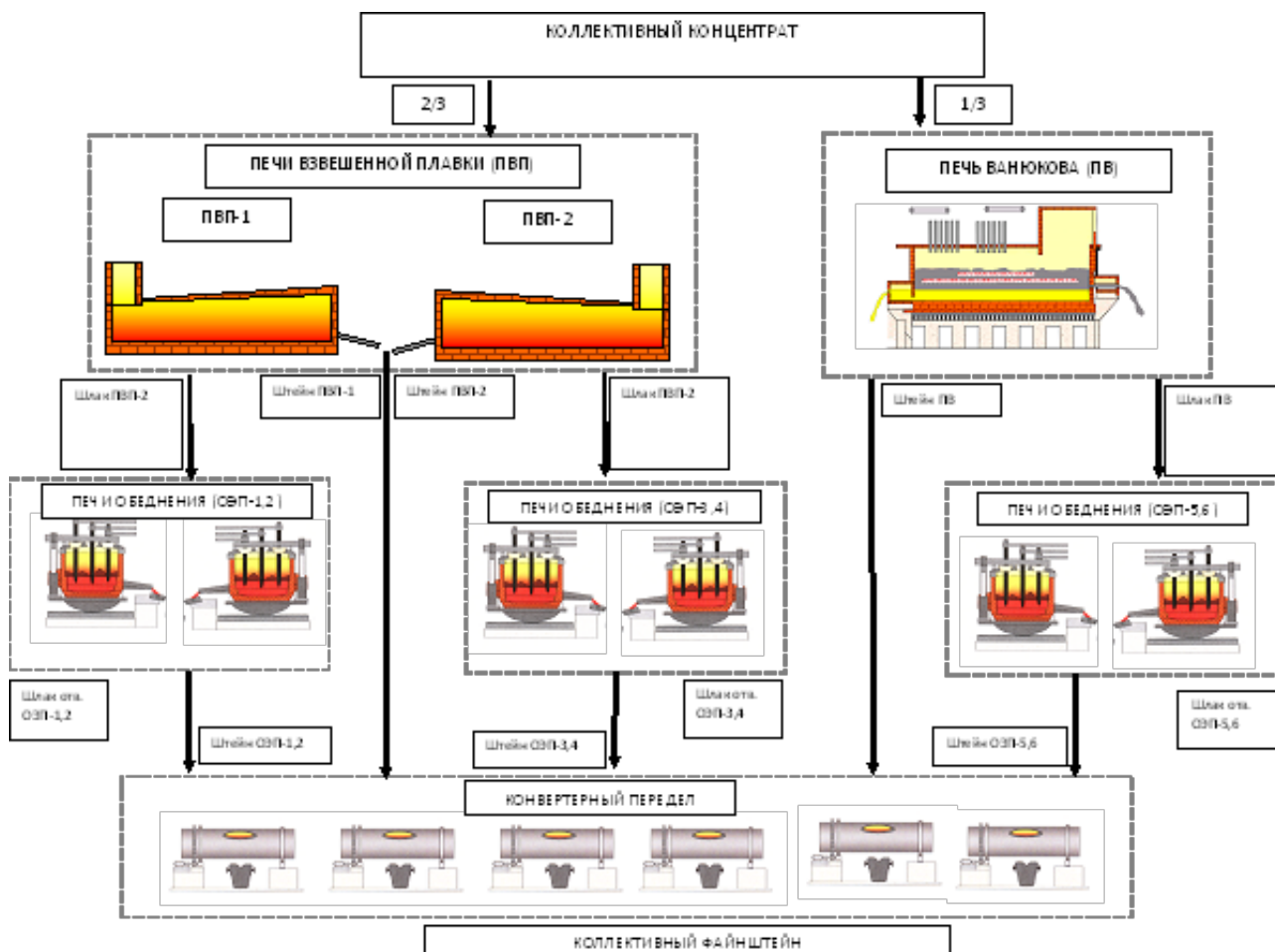


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема НМЗ получения коллективного файнштейна

Коллективный концентрат плавят на богатый штейн с содержанием цветных металлов на уровне 55–57% на двух действующих плавильных печах взвешенной плавки (ПВП) и на одной вновь строящейся на НМЗ плавильной печи Ванюкова (ПВ). Количество перерабатываемого коллективного медно-никелевого концентрата на переделе ПВП составляет 2/3 от общего его количества, на переделе плавки в печи Ванюкова – 1/3. В печь Ванюкова поступают также оборотные материалы и селективная руда. Полученные после автогенной плавки (АП) коллективного концентрата богатые цветными металлами шлаки в расплавленном виде направляют на передел электропечного обеднения (ОЭП). В электропечах обеднения совместно со шлаком в качестве сульфидизатора подают богатую руду и восстановитель. Вопросам обеднения шлаков посвящены работы [1–14].

Очевидно, что изменение соотношения Cu/Ni в исходном сырье приведет к изменению качества шлака передела электропечного обеднения, который является отвальным продуктом. Применение действующего стандарта предприятия (СТП) в условиях изменяющегося состава сырья и неизменности параметров технологии обеднения шлаков становится некорректным. Целью работы является определение параметров технологии, при которых соблюдается действующий СТП, и наработка данных, которые могут быть использованы для корректировки действующих технологии и СТП.

Исходные материалы. В качестве объекта исследований использована проба шлака, полученного при плавке коллективного медно-никелевого сырья на штейн, с содержанием цветных металлов (ЦМ) на уровне 57%. Средний химический состав представительной пробы усредненного шлака представлен в таблице. В качестве сульфидизатора при проведении исследований исполь-

зована богатая руда рудника «Скалистый», в качестве восстановителя – коксовый орешек (кок-сик) марки КО-1, химические составы которых также представлены в таблице.

Таблица

Химический состав исходных материалов

Наименование продукта	Содержание, %										п. п. п
	Cu	Ni	Fe	Co	S	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	C	
Шлак АП	0,64	0,57	41,1	0,161	0,82	30,5	2,01	5,98	1,68	–	–
Руда	3,3	3,32	42,4	0,179	24,65	12,98	5,1	3,68	1,41	–	–
Конвертерный шлак	1,71	1,61	45,4	0,529	0,529	20,9	0,14	7,56	0,13	–	–
Коксик	–	–	1,21	–	0,37	5,00	1,16	2,21	0,21	84,8	4,8

По результатам исследования закаленной пробы отвального шлака АП методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (рис. 2) установлено, что основу образца составляет силикатное стекло с включениями корольков штейна, крупность которых составляет первые микроны. Потери цветных металлов в шлаке автогенной плавки преимущественно представлены растворимыми формами. Следует особо отметить, что для меди растворимые потери цветных металлов со шлаками вызваны физической растворимостью как сульфидов, так и металлической меди в силикатном стекле, а для никеля – химической растворимостью его оксидов, т.е. в силикатном стекле медь присутствует в сульфидной и металлической форме, а никель – только в окисленной.

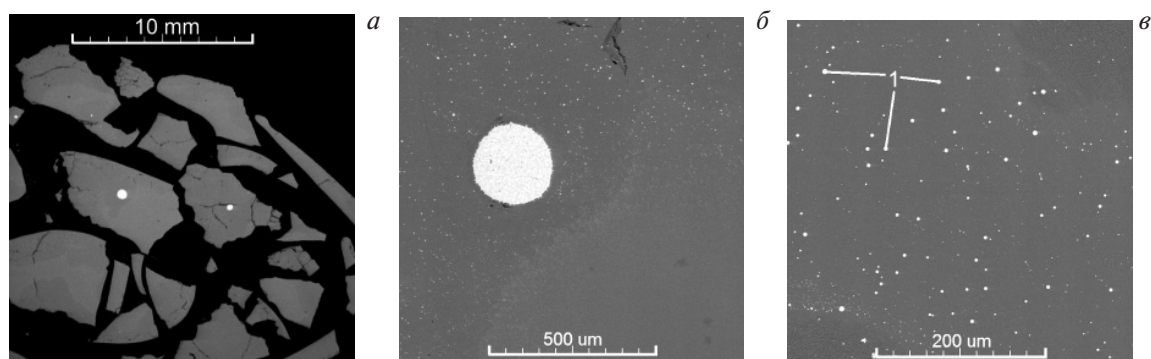


Рис. 2. Общий вид и строение пробы закаленного шлака АП (1 – корольки)

Методика проведения исследования. Эксперименты проводили в индукционной печи ТГИЛ 6.799. В алундовый реактор индукционной печи помещали алундовый тигель с исходной навеской шихты – шлаков автогенной плавки (85 г) и конвертирования (15 г). Рабочая температура составляла 1300 °С. После проплавления исходной шихты на поверхность расплава загружали смесь сульфидизатора, восстановителя и кварца марки ХЧ, который использовали в качестве флюса. Расход кварца задавали таким образом, чтобы содержание SiO₂ в шлаке составляло ~34%. В зависимости от условий эксперимента варьировали расход вспомогательных материалов. Всего было проведено две серии экспериментов:

– серия 1, в которой варьировали расход сульфидизатора с шагом, равным 2%, в интервале от 2 до 10% относительно исходной шихты. Расход восстановителя поддерживали постоянным – 1,3% от исходной шихты;

– серия 2, в которой варьировали расход восстановителя с шагом, равным 0,3%, от 1 до 2,8% относительно исходной шихты. Расход сульфидизатора поддерживали постоянным – 6% от массы исходной шихты.

После проплавления восстановительно-сульфидирующих агентов (контролировали визуально) расплав отстаивали в течение 20 минут, затем тигель извлекали, охлаждали и разделяли продукты плавки. Измельченные пробы шлака и штейна анализировали методами атомно-абсорбционной спектроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Результаты и их обсуждение. Первоначально рассмотрим результаты экспериментов серии 1, в которой проводили изменение расхода сульфидизатора при постоянном расходе восстановителя. Увеличение доли руды, выступающей в роли сульфидизатора, приводит к закономерному линейному росту содержаний Fe и S в штейне процесса обеднения (рис. 3). Концентрация железа возрастает с 37 до 47%, а серы – с 14 до 24%. Как известно, состав штейнов по содержанию в нем цветных металлов как в окислительных, так и в восстановительных процессах определяется содержанием железа, поэтому для отображения влияния расхода сульфидизатора на состав продуктов плавки (рис. 3) использовали именно этот показатель.

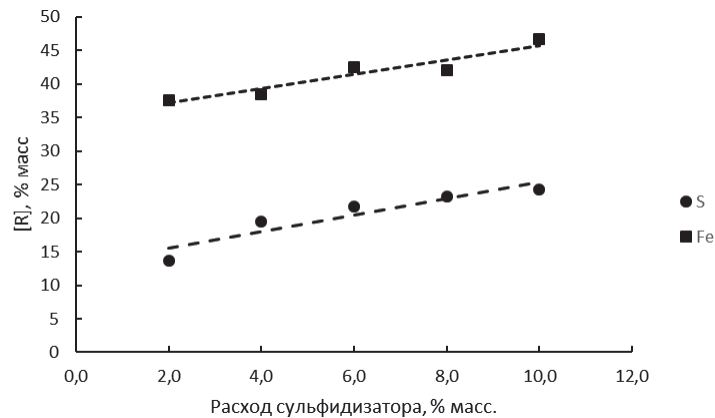


Рис. 3. Изменение состава штейна в зависимости от расхода сульфидизатора

На рисунке 4 приведено изменение содержаний Cu, Ni и Co в продуктах плавки. Из приведенных графиков следует, что с увеличением доли сульфидизатора происходит снижение концентраций цветных металлов как в шлаке, так и в штейне. Содержание меди в шлаке снижено с 0,49 до 0,26%, т. е. в 1,88 раза, никеля – с 0,21 до 0,15% – в 1,4 раза, кобальта – с 0,133 до 0,112% или в 1,2 раза. В упрощенном виде механизм обеднения шлаков с использованием сульфидизатора может быть представлен следующим общим уравнением:

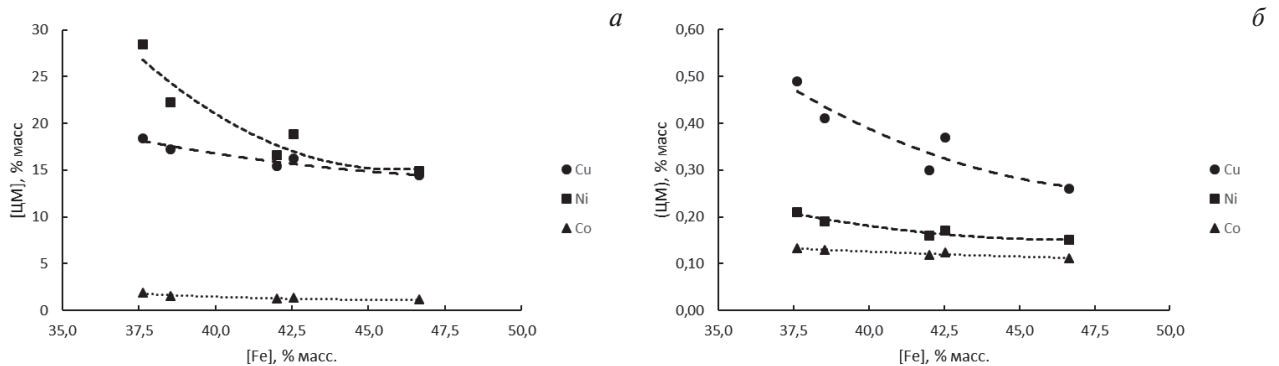


Рис. 4. Изменение содержаний цветных металлов в штейне (а) и шлаке (б) в зависимости от расхода сульфидизатора

В экспериментах серии 2 варьировали расход восстановителя при постоянном расходе руды – 6%. На рисунках 5 и 6 проиллюстрировано влияние расхода восстановителя на состав получаемого штейна. В отличие от серии 1, в которой по мере увеличения расхода обедняющего агента происходил обоюдный рост содержаний Fe и S, в серии 2 по мере увеличения расхода кокса происходит увеличение содержания железа и снижение содержания серы в штейне. Такое различие в изменении состава штейна может быть обусловлено отличиями в химизме процесса обеднения. Процесс обеднения шлаков при использовании восстановителя описан следующими реакциями, где Me – Cu, Ni, Co, Fe:



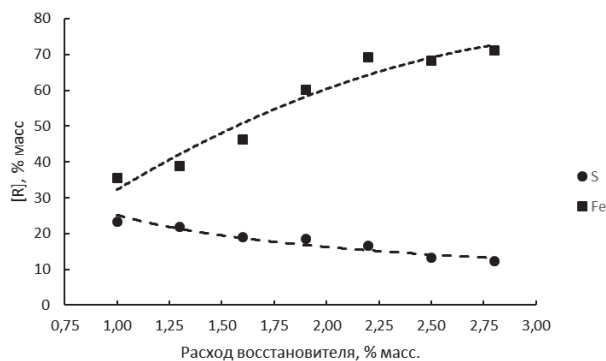


Рис. 5. Изменение состава штейна в зависимости от расхода восстановителя

Различный химизм обеднения шлаков приводит к отличиям в составах шлаков, получаемых в процессе обеднения (рис. 5). В серии 2 происходит заметное снижение концентраций Ni и Co в шлаке, в 3,3 и 2,0 раза соответственно. При этом содержание Cu снижается только на 0,04% – с 0,37 до 0,33% (в 1,12 раза). Такое принципиальное различие в показателях эффективности обеднения шлака по цветным металлам в первую очередь связано с формами нахождения металлов в исходном объекте исследования.

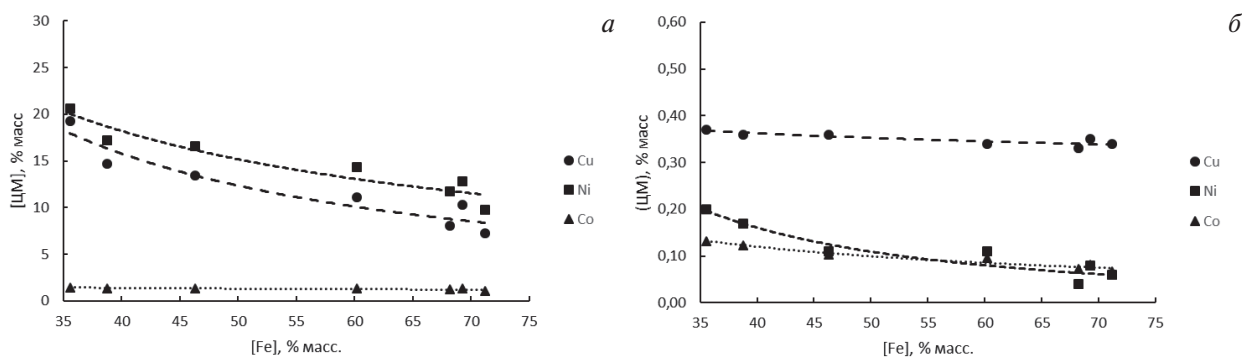


Рис. 6. Изменение содержаний Cu, Ni и Co в штейне (а) и шлаке (б) в зависимости от расхода восстановителя

Отдельный интерес вызывает рассмотрение влияния параметров процесса обеднения на отношение Cu/Ni в продуктах плавки (рис. 7). При обеднении шлаков с использованием сульфидизатора происходит увеличение отношения Cu/Ni в штейне и снижение – в шлаке. Напротив, при обеднении шлаков преимущественно за счет восстановителя отношение Cu/Ni в штейне снижается, а в шлаке возрастает.

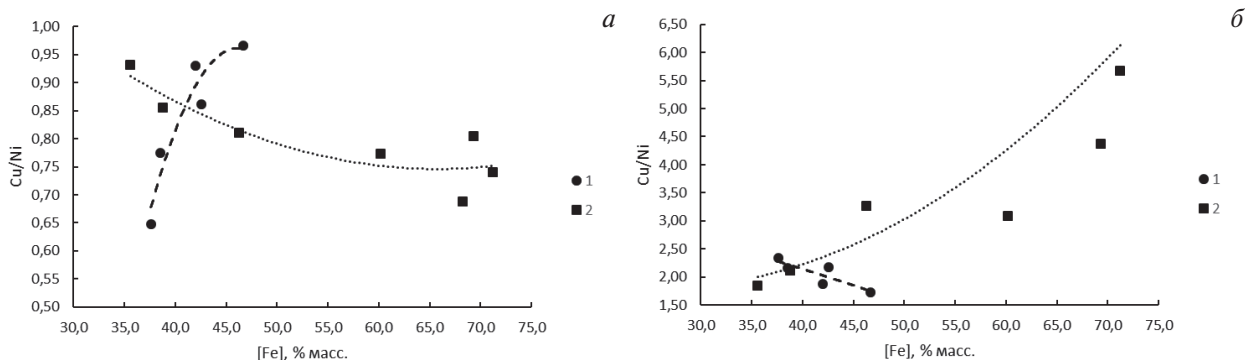


Рис. 7. Изменение отношения Cu/Ni в штейне (а) и шлаке (б)

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод: химизм процессов обеднения шлака преимущественно определяется формами нахождения в нем цветных металлов. Глубокое обеднение шлаков по меди достигается за счет применения сульфидизатора – богатой руды. В свою очередь, обеднение шлаков по Ni и Co достигается за счет использования восстановителя, что хорошо согласуется с формами их нахождения в шлаке.

Заключение. На основании проведенных исследований становится очевидно, что переход к переработке на НМЗ более медистого сырья, относительно текущего, будет сопровождаться изменением рабочих параметров всей технологической цепочки. Получение отвальных шлаков, аналогичных текущим кондициям по меди, потребует значительного увеличения расхода сульфидизатора. Окончательное решение относительно изменения расходных показателей технологии или параметров СТП следует принимать после выполнения технико-экономических расчетов.

Список литературы

1. Смирнов В. И., Худяков И. Ф., Деев В. И. Извлечение кобальта из медных и никелевых руд и концентратов. М.: Металлургия, 1970. 256 с.
2. Окунев А. И., Костенецкий В. П., Танутров И. Н. Физико-химические и технологические основы обеднения шлаковых расплавов восстановительно-сульфидирующими комплексами // Исследование и разработка технологии извлечения цветных металлов из металлургических шлаков. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1977. С. 3–63.
3. Пинин Л. Н. Исследование процесса обеднения конверторных шлаков никелевого производства газообразными и жидкими восстановителями: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1980.
4. Якубов М. М., Негматов С. С., Шообидов Ш. А. и др. Разработка и освоение технологии снижения содержания меди в отвальных шлаках медеплавильного производства Алмалыкского ГМК // Цветные металлы. 2002. № 8. С. 78–79.
5. Фомичев В. Б., Князев М. В., Рюмин А. А. и др. Исследование процесса обеднения шлаков продувкой их газовыми смесями с различным парциальным давлением кислорода // Цветные металлы. 2002. № 9. С. 32–36.
6. Русаков М. Р. Исследование и разработка технологии и аппаратного оформления процесса интенсивного обеднения шлаков, содержащих тяжелые цветные металлы: дис. ... д-ра техн. наук. СПб., 2002. 100 с.
7. Русаков М. Р. Руднотермическая электроплавка и электропечное обеднение шлаков в технологии переработки никельсодержащего сырья // Цветные металлы. 2003. № 7. С. 79–83.
8. Тозик В. М., Данилов М. П., Потанцев В. А., Кожанов А. Л. Обеднение медеплавильных шлаков в печи Ванюкова медного завода ЗФ ГМК «Норильский никель» // Цветные металлы. 2006. № 11. С. 19–22.
9. Старых Р. В., Колесникович К. Г., Крупнов Л. В., Фомичев В. Б. Обеднение шлака Cu-Ni производства в электропечах при использовании малоуглеродистого сульфидизатора // Цветные металлы. 2007. № 4. С. 60–64.
10. Комков А. А., Камкин Р. И. Поведение меди и примесей при продувке медеплавильных шлаков газовой смесью CO – CO₂ // Цветные металлы. 2011. № 6. С. 26–31.
11. Oleksiak B., Lipart J., Karbownik A., Burdzik R. Effects of a reducer type on copper flash smelting slag decopperisation // Metalurgija. 2015. V. 54. Iss. 1. P. 116–118.
12. Досмухамедов Н. К., Жолдасбай Е. Е., Нурлан Г. Б., Сейткулова Ж. Б. Исследование поведения цветных металлов, железа и мышьяка при восстановительном обеднении богатых по меди шлаков // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 1–4. С. 486–491.
13. Король Ю. А., Набойченко С. С. Совершенствование способа обеднения конвертерных шлаков методом перемешивания фаз // Цветные металлы. 2018. № 8. С. 37–44.
14. Комков А. А., Камкин Р. И., Кузнецов А. В., Каряев В. И. Особенности извлечения меди из шлаков при восстановлении в условиях барботажа // Цветные металлы. 2018. № 11. С. 21–36.

УДК 669.046.5

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ КРЕМНИЯ И ФЕРРОСИЛИЦИЯ

М. Ш. Курбанов, Б. М. Абдурахманов, У. М. Нуралиев, С. А. Тулаганов

*(Институт ионно-плазменных и лазерных технологий Академии наук Республики Узбекистан,
г. Ташкент, Узбекистан, kurbanov@iplt.uz)*

Несмотря на то, что производство технического кремния (ТК) и его сплава с железом – ферросилиция (ФС), основанное на карботермическом восстановлении кремнезема углеродом, освоено давно и на сегодняшний день в мире производится более 2 млн т ТК и около 8 млн т ФС, тех-

нология выплавки этих продуктов остается далеко не совершенной. Безусловно, техника и технология выплавки ТК и ФС неоднократно модернизировались, появились новые приемы, было освоено применение новых сырьевых материалов, усовершенствованы и автоматизированы ряд технологических операций, а также разработаны и успешно применяются новые подходы к утилизации техногенных отходов упомянутых металлургических производств. Тем не менее традиционная технология выплавки кремния и ФС на сегодняшний день имеет существенные проблемы, требующие своих решений, основными из которых являются, на наш взгляд, следующие:

- при сравнительно невысокой цене продукта (~ 2,0 долл. США / кг) процесс является чрезвычайно энергоемким, и расход электроэнергии на выплавку 1 т ТК достигает до 17 МВт и составляет не менее 30% от его себестоимости;

- применяемые углеродистые восстановители (УВ) – древесный уголь, нефтяной кокс, каменный уголь и другие коксы – имеют высокую стоимость, некоторые из них дефицитны, например, древесный уголь – основной УВ, а производство его в безлесных регионах и транспортировка являются большой проблемой.

Основная трудность, связанная с заменой УВ более доступным, заключается в том, что он должен обладать комплексом специфических физико-химических свойств, а именно: малой зольностью (<2,0–2,5%) и благоприятным химическим составом золы; высоким удельным электросопротивлением, обеспечивающим работу электропечей на высоком рабочем напряжении, что позволяет повысить стабильность электрических характеристик (высокое электросопротивление шихты обеспечивает глубокую посадку электродов, улучшает использование тепловой энергии, удельный проплав и, соответственно, сортность выплавляемого кремния); высокой реакционной способностью к газообразному SiO и хорошей термостойкостью в условиях высоких температур; малой склонностью к образованию упорядоченной графитной структуры, положительно влияющей на условия проведения восстановительного процесса в электродуговой печи. Предъявляемые столь высокие требования к физико-химическим свойствам УВ, естественно, не лучшим образом отражаются на себестоимости кремния, в структуре которой затраты на восстановитель УВ составляют около 30%, поэтому идет интенсивный поиск замены традиционных УВ другими восстановителями, в том числе газообразными [1]. Технология ориентирована на переработку только жильного кварца и кварцитов в кусковой фракции с содержанием $\text{SiO}_2 \geq 98,5\%$, другие виды кремнеземсодержащего сырья не используют. Нет разработанного научно обоснованного режима плавки, не решена до конца проблема непрерывной и равномерной загрузки шихты в реакционный горн печи, не очерчены оптимальные условия восстановления SiO_2 , о нормальном «ходе печи» судят по косвенным показателям. Извлечение кремния остается низким ~ 65–70%, в лучшем случае – около 80%. Мелкодисперсные отходы, образующиеся на операции подготовки шихты – отсеб кварцита и УВ, не в достаточной мере используют в основном технологическом процессе, поскольку их возврат требует окускования, технология которого недостаточно разработана ввиду постоянно меняющейся ситуации с номенклатурой и типоразмерами указанных отходов. Микрокремнезем (МК) – высокодисперсную сухую пыль, улавливаемую системой газоочистки при очистке колошниковых газов от открытых рудотермических печей, содержащую 80–95% SiO_2 , непрореагировавший углерод и карбид кремния, не используют в производстве ТК и повторно в технологическом процессе выплавки ФС. Образующийся объем МК весьма значителен и составляет на тонну целевого продукта при производстве кремния – до 1000 кг и при ФС – до 500 кг. Широкое использование МК повторно в технологическом процессе выплавки ТК и ФС обеспечит ресурсосбережение и решит экологическую проблему, связанную с отрицательным влиянием МК на окружающую среду.

Ясно, что для решения вышеперечисленных проблем должны быть разработаны новые комплексные подходы и методы выплавки ТК и ФС, направленные на устранение существующих недостатков и одновременно способствующие повышению качества продукта и снижению его себестоимости. При поиске решений этих проблем основное внимание уделено выявлению новых эффективных УВ и их использованию как напрямую, так и в комбинации с традиционными УВ, а также совершенствованию принципов подготовки шихтовых материалов, включая упомянутые отходы, к плавке, направленных на энерго- и ресурсосбережение и улучшение свойств шихты.

Основными факторами оптимизации в технологии ТК и ФС в наших разработках явились усовершенствованные подходы к формированию шихты с упором на применение брикетов, содержащих мелкодисперсные отходы с операции шихтовки, МК и местный кварцевый песок вы-

сокой чистоты, а также использование в качестве УВ природного газа, доступного в Республике Узбекистан и не содержащего, в отличие от других УВ, вредных, загрязняющих целевой продукт примесей.

Нами предложена и успешно опробована технология выплавки ТК и ФС [2, 3] с частичной заменой твердого УВ газообразным, на основе природного газа, состоящего на 94,4% из метана. Суть приема состоит в том, что природный газ подают непосредственно в горн электродуговой печи, как показано на рисунке 1, через центральное отверстие, выполненное в графитовом электроде. Подача метана непосредственно в зону горения электрической дуги организована нами таким образом, что еще на тракте подачи, во-первых, обеспечен распад молекулы CH_4 на углерод и водород за счет взаимодействия с поверхностью никелевого катализатора, размещаемого в полости электрода и управляемо нагреваемого до температуры 900–1100 К тепловым излучением электрической дуги, а во-вторых – частичной ионизацией полученных H_2 и C в атомарном состоянии.

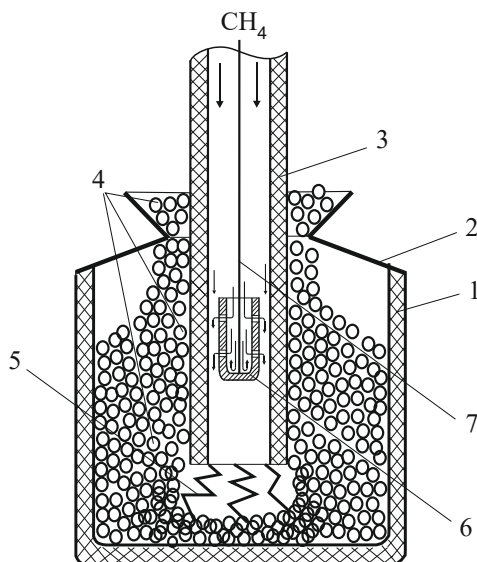


Рис. 1. Схема электродуговой печи, иллюстрирующая способ подачи природного газа в зону горения дуги печи:
1 – корпус печи; 2 – крышка печи; 3 – полый графитовый электрод диаметром 76 мм; 4 – шихта (брикеты);
5 – зона горения электрической дуги; 6 – ионизатор из никеля; 7 – металлический трос

Как показали опытные плавки, подача CH_4 непосредственно в зону горения электрической дуги позволяет заменить импортируемые традиционные УВ в виде древесного угля и кокса на природный газ до 80%. Применение природного газа из местных месторождений не только рентабельно, но и позволяет стабильно получать высококачественные продукты выплавки, поскольку он отличается от традиционных УВ не только вышеупомянутой высокой чистотой по примесям, но и стабильностью этого важного показателя. Отработаны варианты смешанной подачи газообразного УВ в виде CH_4 и твердого УВ в составе брикетов, сформированных из кварцевого песка с чистотой после флотации 99,0% в смеси с предварительно термообработанными без доступа воздуха местными углями, что позволяет уверенно получать ФС любых марок и ТК рядовых марок, с одновременным обеспечением экономии электроэнергии. Новизна разработанного технического решения состоит в принципиальном изменении роли метана и продуктов его распада в протекании физико-химических реакций восстановления SiO_2 в электродуговой печи, связанном с подачей этого газообразного УВ непосредственно в зону горения электрической дуги.

Внедрение предложенной технологии выплавки ТК и ФС на основе использования брикетированной шихты и применения метана позволяет снизить удельные затраты электроэнергии, соответственно, на 8–10% и 16–20% при выплавке целевых продуктов задаваемой марки, что с учетом высокой энергоемкости традиционной технологии представляется весьма существенным обстоятельством.

Возврат МК и других мелкодисперсных отходов в основное производство предлагается проводить с учетом характерных размеров этих аморфных пылевых частиц-глобул диоксида кремния,

чаще всего представляющих собой конгломераты из наноразмерных, ~50–200 нм, частиц SiO_2 (рис. 2).

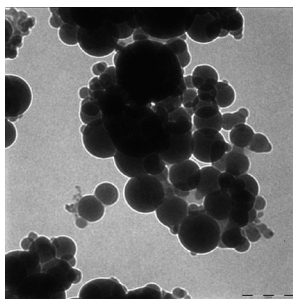


Рис. 2. Изображение микрокремнезема завода СП «Uz-Shindong Silicon» в г. Ангрен, полученное на просвечивающем электронном микроскопе

Как упоминалось выше, возврат МК в основное производство в составе брикетированной шихты, включающей высокочистый кварцевый песок, мелочь кварцитов и УВ, возникающих на операции шихтовки, является экономически выгодным мероприятием и позволяет улучшить экологические показатели и повысить культуру производства ТК и ФС. Разработан новый подход к операции брикетирования компонентов шихты, суть которого состоит в том, что количество МК, добавляемого в кремнеземную часть шихты для изготовления брикетов, необходимо выбирать не случайным образом, а с учетом среднего размера частиц, используемого в данной шихте основного кремнеземсодержащего сырья природного или техногенного происхождения, а именно – обратно пропорционально насыпной или «кажущейся» плотности. Это позволяет оптимизировать операцию шихтовки и довести долю МК в брикетах до 40–55% от общей кремнеземной части шихты. Для удобства использования этого приема на практике предлагается руководствоваться номограммой, построенной на основе экспериментов (рис. 3). Для построения номограммы использованы результаты различных серий экспериментальных плавок кремния и ферросилиция.

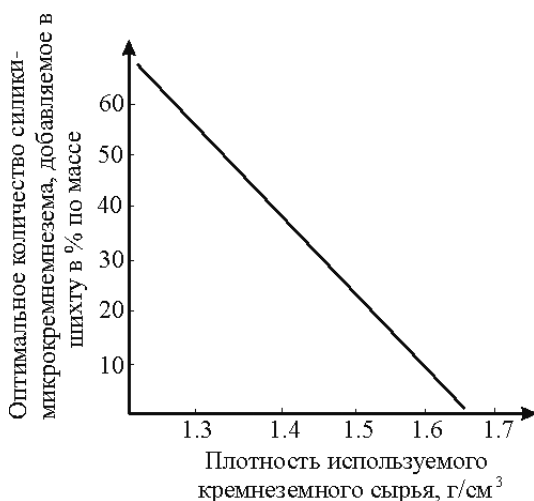


Рис. 3. Номограмма для определения величины добавки МК в шихту для выплавки кремния или ферросилиция, кремнеземная часть которой формируется из мелочи кварцита, кварцевого песка или их смесей

В части модернизации управления ходом выплавки ТК и ФС предложено осуществлять непрерывный контроль величины тока, протекающего в дуге, и купировать его броски, связанные как с периодической наброской шихты к электродам, так и с нарушениями хода процесса, не путем регулирования напряжения, а подачей в зону горения электрической дуги намеренно увлажненного метана. Отметим, что присутствие водяных паров в объеме печи вполне справедливо в рамках традиционной технологии ТК и ФС считается вредным и посылно исключается предварительной просушкой используемых шихтовых материалов. Однако намеренное введение паров воды непосредственно в зону горения электрической дуги оказывается полезным, поскольку сопровождается появлением атомарных кислорода и водорода, а также ионов этих веществ,

активно влияющих на ход реакций взаимодействия углерода с моно- и двуоксидом кремния, примесями, имеющимися в шихте, расплавом и парами самого кремния.

Таким образом, предложенные новые технологические приемы [4, 5] предусматривают:

– применение CH_4 с обеспечением его подачи непосредственно в зону горения электрической дуги с обеспечением диссоциации на водород и углерод на тракте подачи путем контакта метана с нагретой поверхностью катализатора;

– осуществление контроля «за ходом печи» по величине тока в электрической дуге и купирование его «регулярных» и спонтанных бросков подачей в зону горения электрической дуги увлажненного метана;

– брикетирование всех видов кремнеземных (в сочетании с высокочистым кварцевым песком) и углеродных мелкодисперсных отходов, в том числе МК, с учетом их насыпной плотности, т.е. удельного веса.

Промышленные испытания разработанной технологии выплавки ФС с использованием брикетов на указанной выше основе проведены в печи 9600 КВА завода СП «Uz-Shindong Silicon» в г. Ангрэн. Испытания показали, что все виды мелкодисперсных кремнезем- и углеродсодержащих отходов этого производства, в том числе МК, могут быть возвращены в процесс производства ФС в виде брикетированной шихты, при этом предлагаемая технология позволяет экономить 205 кг кварцита и 140 кг кокса на тонну выплавляемого ФС. Экономическая эффективность применения технологии составила 380 тыс. сум/т (47,1 долл. США/т), что с учетом годового объема производства завода составляет до 3 млрд сум (~373 тыс. долл. США) в год.

Список литературы

1. Monsen B., Kolbeinsen L., Prytz S., Tang K. Possible use of natural gas for Silicon or ferrosilicon production // Proceedings of INFACON XIII. Kazakhstan, Almaty. Vol. I–II. 2013.
2. Abdurakhmanov B. M., Ashurov H. B., Kurbanov M. Sh., Nuraliev U. M. Modernization of the Technology for Obtaining Technical Silicon for Solar Energy // Applied Solar Energy. 2014. Vol. 50. № 4. P. 282–286.
3. Абдурахманов Б. М., Ашууров Х. Б., Курбанов М. Ш. Химико-металлургический передел кремнезема в моносилановое сырье для солнечной энергетики и нанoeлектроники. Ташкент: Navroz, 2018. 505 с.
4. Патент РУз № IAP 05440. Способ получения технического кремния / Абдурахмонов Б. М., Ашууров Х. Б., Курбанов М. Ш., Салихов Ш. И. Оpubл. Расмий ахборотнома № 8 от 31.08.2017. С. 41.
5. Патент РУз № IAP 05557. Способ получения ферросилиция / Абдурахмонов Б. М., Ашууров Х. Б., Курбанов М. Ш., Салихов Ш. И. Оpubл. Расмий ахборотнома № 3 от 30.03.2018. С. 73.

УДК 669.733.24:669.733.23

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА КАДМИЯ ИЗ КАДМИЕВОЙ ГУБКИ

П. А. Козлов¹, А. М. Паньшин², Д. А. Ивакин^{1,3}, С. В. Мамяченков^{1,4}

(1 – НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, p.kozlov@tu-ugmk.com;

2 – ОАО «УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия;

3 – ПАО «ЧЦЗ», г. Челябинск, Россия;

4 – ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия)

Различные сферы применения оксида кадмия предъявляют требования к его качеству, расширению номенклатуры, упаковке, отвечающие его особенностям и многогранному использованию в товарном производстве [1–2].

В России и СНГ долгие годы применяли в ограниченных объемах два основных метода получения CdO: окислением металлического кадмия и разложением его солей и гидроксидов. Разработка гидрометаллургической технологии для получения оксида кадмия из различных ви-

дов отходов и оборотных растворов остается на начальном этапе [3], хотя и актуальна для заводов, производящих цинк по гидрометаллургической технологии [4–9]. У таких заводов остается возможность сжигать металлический кадмий в оксид, однако выгрузка продукта, система улавливания, затаривание и доставка оксида кадмия показывают уязвимость пирометаллургических технологий, что связано с объемными мерами, обеспечивающими безопасность труда.

Был выполнен комплекс экспериментов, и разработана технология, которая может быть интегрирована в действующее производство цинка и металлического кадмия, базирующаяся на последних достижениях в области безопасного производства, диверсифицирующая процесс и создающая один из доступных видов композиционного продукта с высокой добавочной стоимостью.

В качестве исходного сырья использована кадмиевая губка – промпродукт, получаемый при переработке медно-кадмиевых кеков [10], содержащая, %: 6,86 Zn; 64,47 Cd; 0,08 Pb; 0,06 Fe. Фазовый анализ показал, что кроме металлических фаз кадмия и цинка присутствуют оксидные фазы – ZnO и CdO.

Для разделения цинка и кадмия проводили щелочное выщелачивание кадмиевой губки с помощью гидроксида натрия, имея в виду, что оксид цинка, проявляя амфотерные свойства, способен образовывать растворимые цинкаты.

Зависимость, связывающая извлечения цинка и кадмия в раствор от концентрации NaOH, приведена на рисунке 1. Из приведенных данных видно, что при концентрации щелочи выше 6 моль/дм³ (оптимально 7–8 моль/дм³) извлечение цинка в раствор увеличивается до 92–95%, а кадмий остается в твердой фазе. Это обусловлено тем, что в сильно щелочных средах цинк существует в растворе в виде комплексного аниона, известного как $[Zn(OH)_4]^{2-}$, в то время как кадмий не способен образовывать водорастворимые комплексы. Избирательное щелочное выщелачивание описано уравнением:

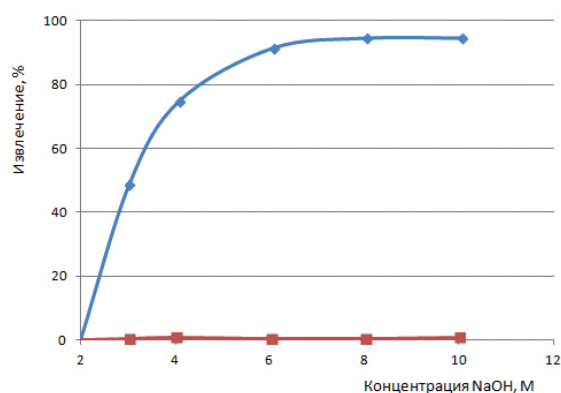


Рис. 1. Изменение извлечений цинка и кадмия в раствор от концентрации NaOH: температура 75 °С, Ж:Т равно 10:1, продолжительность 1 ч

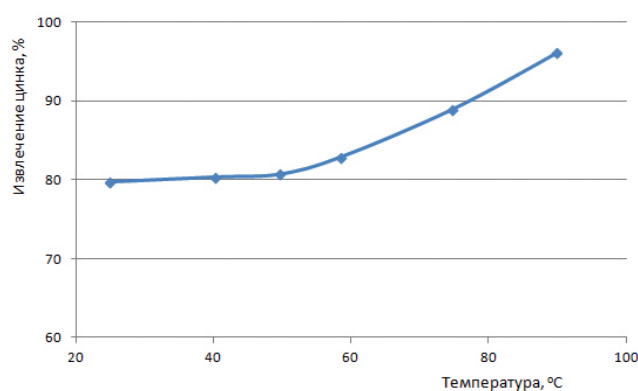


Рис. 2. Зависимость извлечения цинка в раствор от температуры: концентрация NaOH 8М, Ж:Т равно 10:1, продолжительность 1 ч

Влияние температуры процесса на переход цинка в раствор приведено на рисунке 2. Температура растворов в технологическом цикле цинкового производства не опускается ниже 50 °С. При выщелачивании при температурах от 75 °С до 90 °С извлечение цинка также возрастает с 88,8% до 96,0%, кадмий при этом остается в твердой фазе без изменений. Однако отмечено, что при отсутствии кадмия в фильтрате содержание его в твердой фазе при повышении температуры до 90 °С уменьшилось. Установлено, что масса твердого остатка при повышении температуры выщелачивания с 75 °С до 90 °С увеличивается практически в 2 раза.

Кроме того, результаты атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного анализов показывают, что концентрация натрия в остатке, полученном при 90 °С, гораздо больше, чем при 75 °С (20,2%). Поэтому снижение содержания кадмия в остатке при 90 °С может быть обусловлено увеличением концентрации натрия в твердой фазе. Согласно литературным данным [8], насыщенный раствор NaOH поглощает CO₂ из окружающего воздуха и выпадает в осадок в виде Na₂CO₃:



Концентрация гидроксид-ионов влияет на процесс осаждения таким образом, что увеличение концентрации гидроксида натрия значительно снижает растворимость карбоната натрия. По-видимому, высокая температура и, следовательно, большее испарение воды при 90 °С создают условия для концентрирования раствора по NaOH.

Таким образом, для обеспечения максимального содержания кадмия в остатке температуру нужно поддерживать не выше 75 °С. Кроме того, в результате выщелачивания при 90 °С повышается концентрация и вязкость раствора, что существенно замедляет скорость фильтрации суспензии.

Зависимость извлечения цинка в раствор от соотношения Ж:Т приведена на рисунке 3. Из приведенных данных видно, что извлечение цинка повышается с 51,8% при Ж: Т = 3 до 95,0% при Ж:Т = 10. Следовательно, отношение Ж:Т, равное 10:1, соответствующее максимальному извлечению цинка в 95,0%, считается оптимальным.

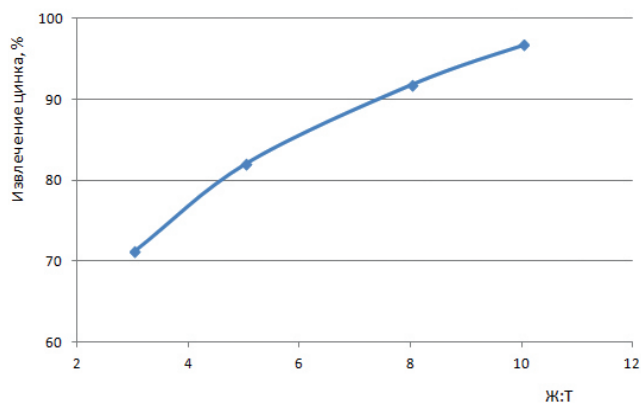


Рис. 3. Зависимость извлечения цинка в раствор от соотношения Ж:Т: концентрация NaOH 8М, температура 75 °С, продолжительность 1 ч

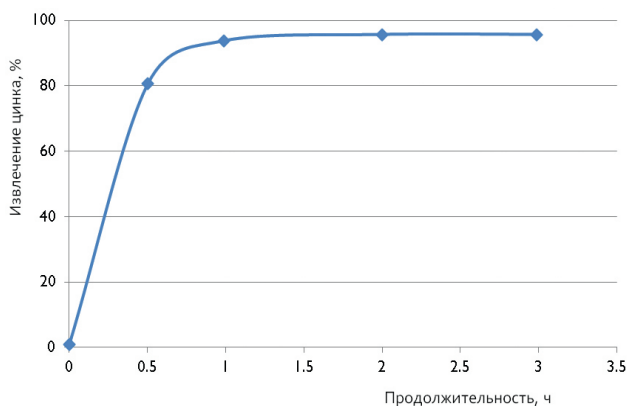


Рис. 4. Изменение извлечения цинка в раствор от продолжительности выщелачивания: концентрация NaOH 8М, Ж:Т равна 10:1, температура 75 °С

Результаты опытов по определению оптимального времени выщелачивания приведены на рисунке 4. Представленные результаты показали, что переход цинка в раствор практически завершается в течение первого часа выщелачивания. Более того, большая часть цинка переходит в раствор за первые 30 минут. При увеличении продолжительности более 1 ч степень выщелачивания цинка повышается незначительно.

На основании полученных результатов предложены следующие условия щелочного выщелачивания при извлечении цинка 95%: концентрация гидроксида натрия — 8 моль / дм³; температура — 75 °С; время — 1 ч; Ж:Т = 10:1.

Из остатка выщелачивания проводили кислотное извлечение кадмия с целью максимально перевести его из металлической и оксидной фаз в сульфатный раствор. Для этого остаток твердой фазы, содержащий 0,25–0,3% Zn и 86–89% Cd, растворили в серной кислоте с начальной концентрацией 80 г/дм³ при температуре 75 °С в течение 1,5 часов при соотношении Ж:Т, равном 8–10. Концентрацию кислоты поддерживали постоянной, процесс проводили при контроле pH в пределах 1–1,5. Общий расход кислоты 95 г/дм³. Извлечение компонентов в раствор составило: 99,8% Zn и 97% Cd.

Из полученного раствора сульфата кадмия, содержащего 0,027 г/дм³ цинка и более 100 г/дм³ кадмия, выделяли гидроксид кадмия, нейтрализуя раствор щелочью до pH 11,5–12. Незначительное присутствие в растворе цинка не отражается на чистоте получаемого гидроксида кадмия по причине амфотерности свойств соединений цинка: в сильно щелочной среде образуется растворимый цинкат, удаляемый при фильтрации и промывке осадка гидроксида кадмия.

Результаты опытов по определению pH начала гидратообразования гидроксида кадмия в зависимости от концентрации сульфата кадмия в растворе приведены на рисунке 5. При осаждении гидроксида кадмия высокая степень извлечения кадмия в осадок обеспечена при pH 11,0–11,5. Обратного растворения кадмия не происходит, осадок фильтруется, после сушки при 150–200 °С имеет влажность 5–6%.

На рисунке 6 приведена технологическая схема переработки кадмиевой губки.

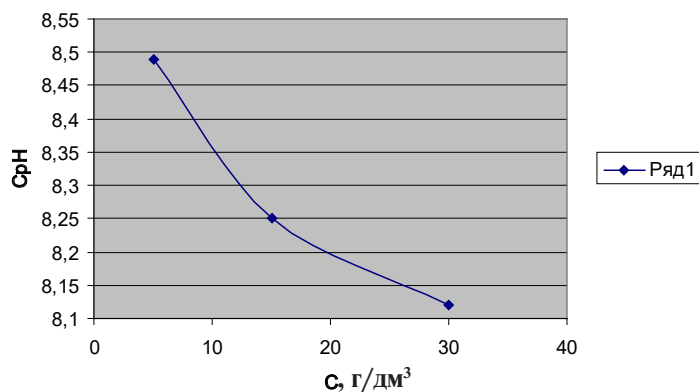


Рис. 5. Изменение рН начала гидратообразования от концентрации сульфата кадмия в растворе

Для потребителей оксида кадмия проводили прокалку гидроксида кадмия в муфельной печи при температуре 310–320 °С в течение 2 часов. Полученный оксид кадмия по содержанию примесей соответствовал ГОСТ 11120-75 марки 4, так как содержание основной примеси цинка составляет 0,006% (по ГОСТу – не более 0,01%).

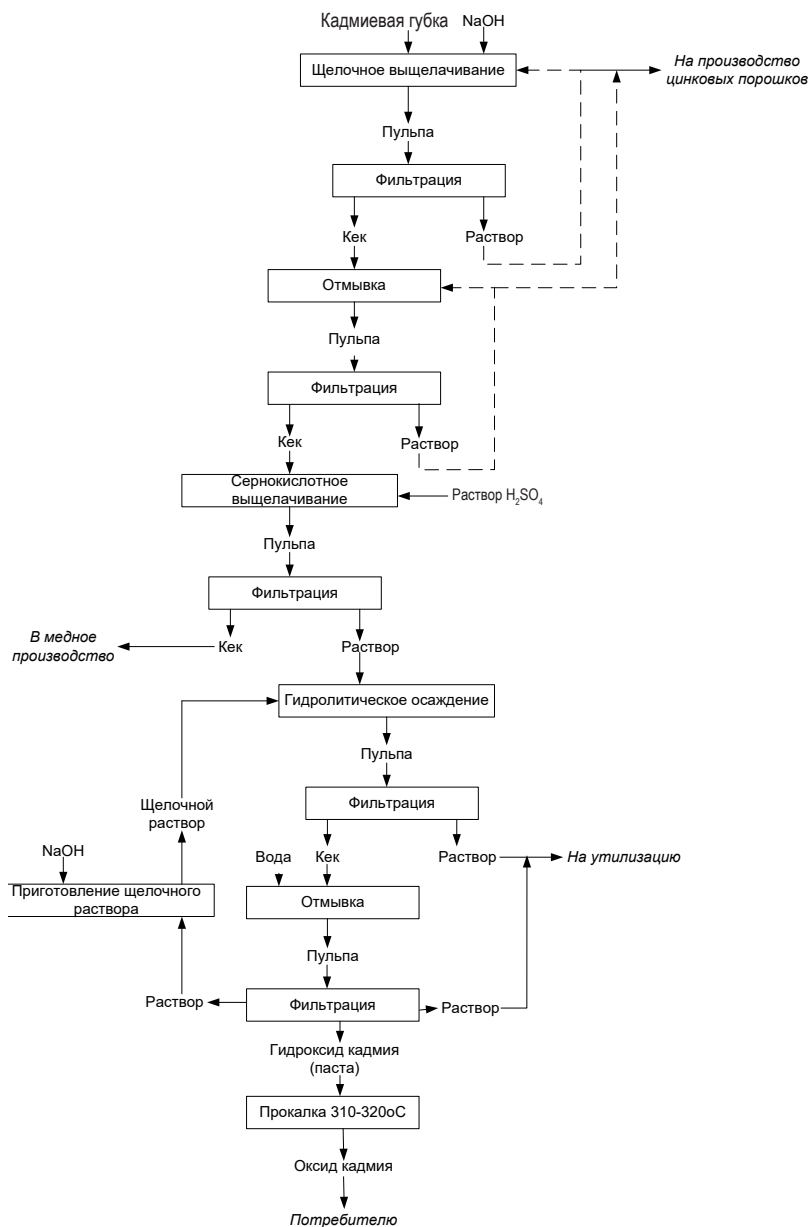


Рис. 6. Технологическая схема переработки кадмиевой губки с получением гидроксида кадмия

Список литературы

1. Nwanya A. C., Cosmas Chigbo, Ezugwu S. C. et al. Transformation of cadmium hydroxide to cadmium oxide thin films synthesized by SILAR deposition process: Role of varying deposition cycles // Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences. 2016. № 6. V. 20. P. 49–54.
2. Rahangdale D., Kumar A. Acrylamide grafted chitosan based ion imprinted polymer for the recovery of cadmium from Nickel-Cadmium battery waste // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018. № 2. P. 1828–1839.
3. Барашев А. Р., Колмачихин Б. В., Мамяченков С. В. Опытные-промышленные испытания технологии переработки кадмийсодержащего вторичного сырья // Известия вузов. Цветная металлургия. Специальный выпуск. 2015. С. 5–7.
4. Kozlov P. A. The Waelz Process. Moscow: Ore and metals publishing house, 2003. 160 p.
5. Казанбаев Л. А., Козлов П. А., Кубасов В. Л., Колесников А. В. Гидрометаллургия цинка (очистка растворов и электролиз). М.: Руда и металлы, 2006. 176 с.
6. Козлов П. А., Казанбаев Л. А., Затонский А. В., Травкин В. Ф. Экстракционно-электролизные методы переработки цинкового сырья. М.: Руда и металлы, 2008. 272 с.
7. Чижигов Д. М. Кадмий. М.: Издательство Академии наук СССР, 1962. 227 с.
8. Кляйн С. Э., Козлов П. А., Набойченко С. С. Извлечение цинка из рудного сырья: учебник для вузов. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 492 с.
9. Дзлиев И. И. Металлургия кадмия. М.: Metallurgizdat, 1962. 188 с.
10. Moradkhani D., Rasouli M., Behnian D. et al. Selective zinc alkaline leaching optimization and cadmium sponge recovery by electrowinning from cold filter cake (CFC) residue // Hydrometallurgy. 2012. V. 115–116. P. 84–92.

УДК 661.847.221

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ЦИНКА ИЗ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПЫЛЕЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

П. А. Козлов¹, А. М. Паньшин², С. А. Якорнов², Д. А. Ивакин^{1,3}

(1 – НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, p.kozlov@tu-ugmk.com;

2 – ОАО «УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия;

3 – ПАО «ЧЦЗ», г. Челябинск, Россия)

Получение оксида цинка возможно как прямыми пирометаллургическими (из металлического цинка, рудного или вторичного цинксодержащего сырья), так и гидрометаллургическими (из растворов солей цинка) способами, в частности: сжиганием паров цинка; термическим разложением соединений цинка; окислительным обжигом сульфида цинка; гидротермальным синтезом; путем извлечения из шламов и пылей металлургических предприятий; электрохимическим окислением; регенерацией оксида цинка. По ГОСТ и ТУ можно использовать только пирометаллургические способы. Поэтому в России и СНГ основную массу цинковых белил получают из чистого электролитического цинка пирометаллургическим способом, с использованием муфельных печей. Теоретически на 1 т цинковых белил необходимо затрачивать 802 кг чистого цинка, фактически расходуется 845–860 кг.

Сжигание паров цинка. Наиболее известны «французский процесс» (муфельный) и печной (ви-тирильный). Цинк предварительно плавят при температуре более 419 °С, затем испаряют при температуре более 930 °С. В период плавления коэффициент избытка воздуха при сжигании углеводородного топлива должен быть 0,95, т. е. поддерживается восстановительная атмосфера в печи. Для плавления и испарения цинка используют печи различной конструкции: муфельные (требуют больших затрат ручного труда); барабанные (длина 1,7–25,0 м, диаметр 1–1,5 м); электродуговые (перспективный способ); плазменные (перспективный способ); циклонные (перспективный способ). Пары цинка окисляют при температуре 750–850 °С, избыток воздуха равен 1,5–2. Главным условием является интенсивное принудительное смешение паров цинка с воздухом.

Полученную газовую смесь подают в уравнительную камеру, где осаждают неокисленный металлический цинк и наиболее крупные частицы цинковых белил. Выходящую из уравнительной

камеры взвесь цинковых белил в газах охлаждают воздухом в длинном (до 300 м) трубопроводе до 100–120 °С. Для получения стабильного качества оксида цинка требуется строгое соблюдение термодинамических параметров.

Оксид цинка получают в игольчатой форме или в виде коротких призм размером около 0,5 мкм и удельной поверхностью от 6 до 30 м²/г.

Термическое разложение соединений цинка. Процесс основан на предварительном выщелачивании цинка при температуре около 90 °С или в автоклаве. Раствор очищают от примесей и осаждают из него оксид цинка в присутствии затравочного материала или соединений, при нагреве разлагающихся до ZnO. Стандартными осаждаемыми соединениями цинка являются гидроксид – Zn(OH)₂, ацетат – Zn(CH₃COO)₂, нитрат – Zn(NO₃)₂, карбонат – ZnCO₃ и др. Термическое разложение соединений цинка ведут при 600–800 °С в течение 4–6 часов или при 350–400 °С в течение 15–19 часов. Для получения продукта с минимальным содержанием примесей требуется максимальная очистка цинкового раствора от примесей и отмывка осадка. Имеется информация о получении оксида цинка прокалкой цинкового купороса, но при этом продукт получается низкого качества.

Окислительный обжиг сульфида цинка. Технологические параметры данного процесса в литературе отсутствуют. Очевидно, что для его реализации в исходном продукте должно быть минимальное содержание примесей, либо после окислительного обжига потребуется вельцевание огарка, с последующей прокалкой получаемой вельц-оксида. Готовый продукт содержит оксид свинца. Получаемый оксид цинка может добавляться в краски для улучшения кроющей способности, уменьшения меления и предотвращения растрескивания.

Гидротермальный синтез. Данная технология используется при получении оксида цинка в виде нанотрубок на подложке. Процесс ведут в растворе, при температурах до 300 °С. В раствор вводятся специальные добавки, которые обеспечивают требуемую структуру и размер кристаллов оксида цинка.

Получение оксида цинка из шламов и пылей металлургических предприятий. Для реализации данной технологии используют модифицированные пирометаллургические или гидрометаллургические способы. Так, например, Турция является одним из основных поставщиков оксида цинка в Россию (850 т/год). В Турции только один цинковый завод (Чинком), который перерабатывает вельцеванием пыли электродуговых печей.

Электрохимическое окисление. Так же, как и по технологии термического разложения соединений цинка, из исходного сырья цинк выщелачивают, а полученный раствор очищают от примесей. На электролиз поступает цинковый раствор с содержанием хлорида натрия 3% (масс.). Электролиз ведут при плотности тока 5–20 кА/м², частоте переменного тока 50 Гц и температуре 50–90 °С. Применение метода электрохимического окисления на переменном токе позволяет снизить содержание примесей, в частности кадмия, железа и меди, в оксиде цинка по сравнению с традиционными методами.

Регенерация оксида цинка. Данная технология аналогична термическому разложению соединений цинка. В качестве исходного сырья используют загрязненный оксид цинка (например, вельц-окись). Оксид цинка растворяют уксусной кислотой, гидрокарбонатом аммония, гидроксидом аммония или едким натром в присутствии оксида кальция и элементарной серы. Регенерированный оксид цинка прокалывают при температуре 700–800 °С.

Основными требованиями потребителей к оксиду цинка являются: содержание основного вещества не менее 99,5%; крупность частиц не более 1 мкм; минимальное содержание контролируемых примесей (свинец, кадмий, медь, мышьяк). На оксид цинка в России действует 4 стандарта (табл. 1). На международном рынке продается оксид цинка четырех марок (табл. 2). Все стандарты предусматривают производство оксида цинка по пирометаллургической технологии, с использованием в качестве исходного материала металлического цинка.

ООО «Эмпилс-цинк» разработана технология производства оксида цинка марки True quality с повышенной удельной поверхностью (3,5–7 м²/г) для европейских шинных заводов. Требования марки по составу, %: ZnO – 98,0–99,7; Pb – 0,008–0,4; Cd – 0,001–0,01; Fe – 0,001–0,3; Cu – 0,0005–0,3.

Основным потребителем (свыше 600 тыс. т) оксида цинка является шинная промышленность. От общего выпуска цинка 6% расходуют на производство оксида цинка. Около 30% оксида цинка выпускают из вторичного цинксодержащего сырья.

Стандарты на оксид цинка

№	Наименование	Основные требования	Применение
1	ГОСТ 202-84 «Белила цинковые»	Zn в пересчете на ZnO – 99,5–99,7%. Pb в пересчете на PbO – не более 0,01%. Укрывистость – 130–140 г/м ² . Размер частиц, мкм: БЦ0 – менее 56; БЦ1 – менее 63. Белизна – 95–97 условных единиц	Действует на окись цинка, получаемую из металлического цинка. Используется для производства резинотехнических изделий и шин (БЦ0М), лакокрасочных материалов, искусственной кожи и подошвенных резин, электрокабеля (БЦ0М), стоматологических цементов, абразивных изделий для стоматологии (БЦ0М) и др.
2	ГОСТ 10262-73 «Цинка окись»	ZnO – 99,0–99,5%. Нормируется содержание других солей в пределах $5 \cdot 10^{-5}$ –0,01% по каждому компоненту отдельно	Это побочный продукт производства цинковых белил. Применяется в электротехническом производстве, в фармацевтике и изготовлении косметики, кормовых добавок (премиксы), а также в качестве реактива
3	ТУ 2329-002-99273051-2007	ZnO – 78–98%. PbO – 0,2–10%. Укрывистость – не более 140 г/м ² . Размер частиц, мкм – менее 63. Белизна – не менее 90 условных единиц	Применяется в производстве резинотехнических изделий, шин, в качестве катализатора синтеза метанола или каучука либо подвергается дальнейшим химическим преобразованиям. Оксид цинка образуется в процессе производства белил по ГОСТ как более тяжелая фракция в процессе возгонки, с большим содержанием примесей и меньшим содержанием оксида цинка
4	ТУ 2611-003-50992567-2012	Zn – 72–77%. PbO и As – не более 0,0005%. Cd – не более $4 \cdot 10^{-6}$ %	Используется в качестве добавки в корм животным

Таблица 2

Классификация оксида цинка на международном рынке

№	Марка	Характеристика
1	Pharma	Используют в электронике и медицине, размер частиц 0,4–0,6 мкм
2	Neige	Используют для изготовления высококачественных РТИ, пищевых добавок, керамики, химреактивов. Содержание свинца и кадмия выше, чем в Pharma. Размер частиц 0,4–0,6 мкм
3	Green Seal	Применяют при производстве РТИ, в стекольном и химическом производствах обычного качества
4	Red Seal	В основном используют в шинной промышленности

Выбор технологии получения оксида цинка. Наиболее известный и широко используемый способ получения оксида цинка – это использование печей для расплавления чистого цинка, его возгонки, с последующим окислением паров цинка кислородом воздуха. Основным преимуществом стандартной пирометаллургической технологии является возможность быстрой реализации технологии на основе имеющихся аналогов. Второе преимущество – гарантированное обеспечение качества получаемого продукта по примесям тяжелых цветных металлов (Pb, Cd, Fe, Cu, Mn, As), так как для производства оксида возможно использование электролитического цинка марки SHG. При этом ожидаемая себестоимость получения оксида представляется максимальной, так как включает в себя себестоимость получения металлического цинка.

Для условий ПАО «ЧЦЗ» целесообразно использовать при получении оксида цинка поступающее окисленное сырье (пыли ЭДП) либо частично обогащенное сырье (очищенный цинковый раствор или вельц-окись). Это актуально с учетом необходимости снижения цены оксида цинка для обеспечения его рыночной привлекательности.

Гидрометаллургические способы получения оксида цинка разнообразны и включают предварительное выщелачивание цинка неорганическими кислотами, растворами каустической соды, гидроокиси, карбоната аммония и т.д. Недостатками таких способов обычно являются низкий выход готового продукта и его загрязнение солями других металлов. Кроме этого, для каждого вида исходного сырья требуется оптимизация параметров очистки цинкового раствора от примесей. Гидрометаллургические способы отличаются многостадийностью по сравнению с пирометаллургическими. Ниже представлены две «альтернативные» технологические схемы переработки пылей ЭДП с получением оксида цинка.

Схема 1. При проведении исследований получения монодисперсного цинкового порошка было найдено оригинальное решение, основанное на его свойствах:

- содержание металлического цинка в порошке, полученном из цинксодержащего сырья, составляет 99,5–99,9%;
- порошок имеет высокую удельную поверхность, минимальные размеры частиц порошка составляют 0,3–0,5 мкм;
- не обработанный ингибиторами порошок легко окисляется при нагревании на воздухе (температура более 100 °С).

Схема (рис. 1) включает получение цинкового порошка электролизом щелочного цинкатного раствора и последующее его окисление. Исходным сырьем для производства порошка являются пыли ЭДП.

Недостатком этой схемы является многостадийность, в т.ч. использование пиро- и гидрометаллургических стадий, преимуществом – использование дешевого цинксодержащего сырья и общей аппаратурной схемы с получением цинкового порошка, что обеспечивает гибкость технологии и производство продукта по наличию спроса на него. Для получения оксида цинка возможно использовать и некондиционный порошок – отсевы, агрегаты, подвергшиеся частичному окислению при хранении и т.п.



Рис. 1. Схема получения оксида цинка из электролизного цинкового порошка

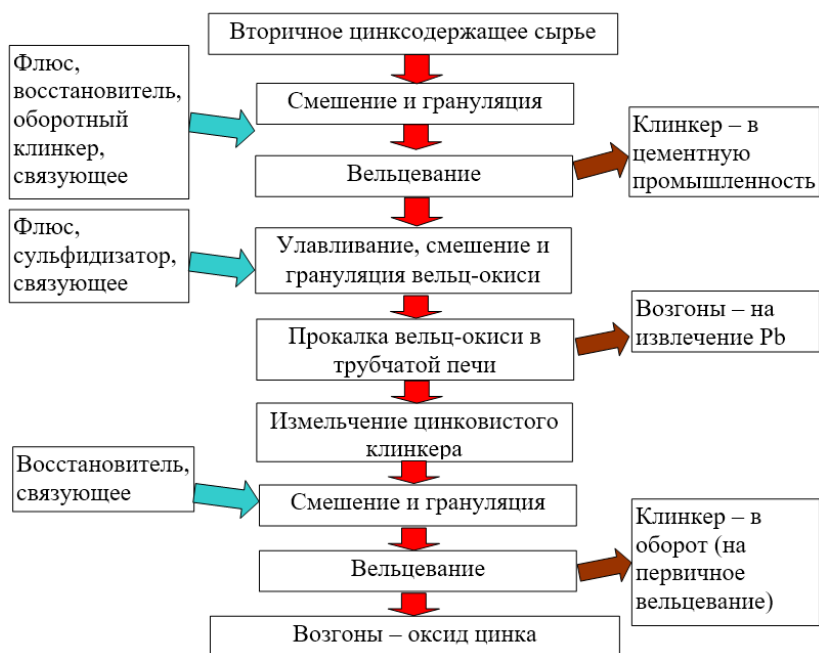


Рис. 2. Схема получения оксида цинка пирометаллургическим способом

Схема II. Предназначена для производства оксида цинка с содержанием основного вещества не ниже 98–99%, предназначенного для производства РТИ, автомобильных шин и т. п. Указанный оксид может соответствовать ТУ 2329-002-99273051-2007, ранее действовавшему ОСТ 6-10-449-83 либо зарубежным маркам Tyre quality или Green Seal, Red Seal.

По этой схеме (рис. 2) производят переработку окисленного цинксодержащего сырья, в том числе с высоким содержанием железа (прежде всего – пылей электросталеплавильных печей). Схема включает следующие основные переделы: вельцевание цинксодержащего сырья с получением вельц-оксида; пирометаллургическую обработку вельц-оксида с целью удаления галогенов и свинца; вельцевание обработанной вельц-оксида (цинковистого клинкера) с получением очищенных от примеси цинковых возгонов, являющихся товарным продуктом. Первые два передела по переработке цинксодержащего сырья (пылей черной металлургии) – вельцевание и прокалка вельц-оксида – исследованы как в лабораторных условиях, так и в процессе промышленных испытаний. В полученных в лаборатории образцах обработанной (прокаленной) вельц-оксида содержание хлора, фтора, свинца и кадмия составило менее 0,1%.

При проведении промышленных испытаний показана важность предварительной грануляции пылевидных материалов перед пирометаллургической переработкой на каждом этапе для обеспечения качества конечного продукта. Операции грануляции и измельчения включены в приведенную технологическую схему.

По указанной схеме выполнен предварительный технико-экономический расчет на объеме производства 24000 т оксида цинка в год. В расчете рассмотрена промышленная аппаратурно-технологическая схема, включающая вельц-печь размером 60×4,0 м, две вельц-печи размерами 40×2,5 м, грануляционное оборудование. Для получения белил на ПАО «ЧЦЗ» возможно использование существующего оборудования. Промышленная аппаратурно-технологическая схема приведена на рисунке 3.

Предварительный стандартный экономический расчет показал (при стоимости цинка в сырье 7% от цены металла на LME) рентабельность вложений 17,8%, срок окупаемости проекта 5,6 года.

Показанные выше схемы являются альтернативными «классической» (сжиганию цинка) и разрабатываются для массового производства продукта из сырья с низкой стоимостью. Указанные технологии являются самостоятельными и не ограничивают мощностей действующего производства ПАО «ЧЦЗ» (не используется металлический цинк, получаемый в действующем производстве).

Выбор технологии получения оксида цинка из металлического сырья. Исследования рынка потребления оксида цинка показали, что в основном используется продукт, полученный из первичного металлического цинка.

Из полученных данных для производства оксида цинка методом сжигания может использоваться печь с горизонтально расположенным муфелем с внешним обогревом. Пары цинка по выходу из муфеля окисляются кислородом воздуха, поступающего в окислительную камеру за счет создаваемого в ней разрежения. Тонкую пыль оксида цинка улавливают в рукавном фильтре.

Изготовлена пилотная установка, пригодная для опытного производства и отработки технологии получения оксида цинка: возгонкой и окислением в парах металлического цинка, а также способом вторичного вельцевания прокаленных вельц-возгонов.

Технология получения товарного оксида цинка посредством вельцевания цинксодержащего сырья. Получение пирометаллургическим способом товарного оксида цинка (с содержанием оксида цинка не менее 95%) из рудного или техногенного цинксодержащего сырья состоит из нескольких стадий, целью которых является обогащение продукта по цинку и удаление нежелательных примесей, снижающих качество готового продукта.

На начальной (обогащительной) стадии применена отгонка оксида цинка известными способами (например, вельцеванием) при температуре 1100–1200 °С. При этом из сырья, содержащего 10–30% цинка, получены возгоны с его содержанием 55–70%, загрязненные свинцом, кадмием и другими возгоняемыми примесями, а также механически вынесенными из печи частицами.

Технология получения технического оксида цинка с содержанием основного вещества не менее 98% (цинковых белил) использовалась в 70–80-х гг. в вельц-цехе Ачисайского горно-металлургического комбината. В качестве исходного сырья использовали вельц-окись. Технология вельцевания цинксодержащего сырья для получения «белильной» вельц-оксида принципиально не отличалась от таковой для производства окиси, направляемой на гидрометаллургическое извлечение цинка.

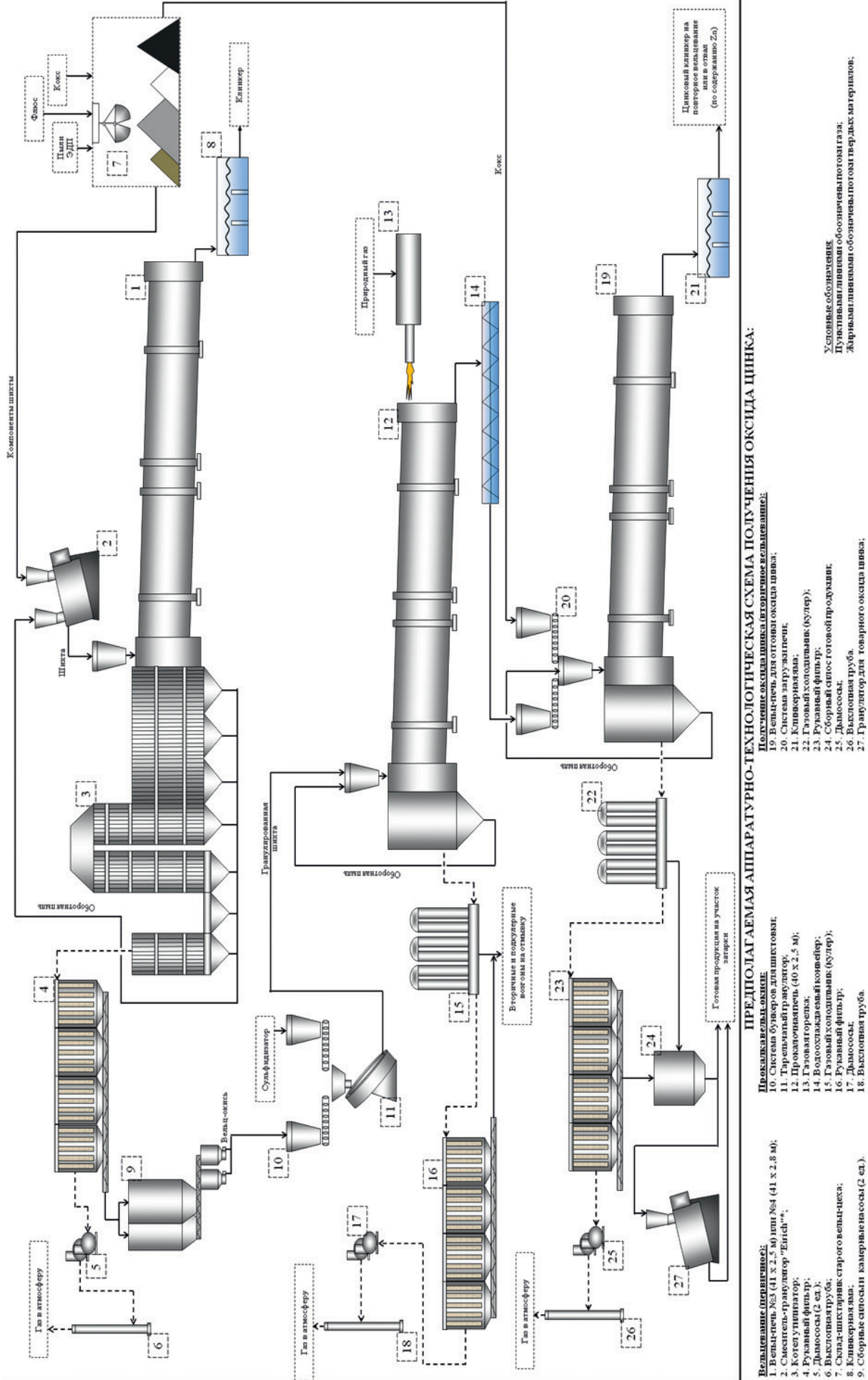


Рис. 3. Промышленная аппаратурно-технологическая схема получения оксида цинка

Для удаления примесей свинца, кадмия, а также соединений хлора и фтора применена окислительная прокалка возгонов при 900–1000 °С, в результате которой получается «черновой» оксид цинка с низким содержанием свинца и кадмия, однако загрязненный железом и другими компонентами, попадающими в возгоны в результате пылевыноса. Для повышения эффективности отгонки свинца и кадмия на данной стадии к шихте вельц-оксида добавляют сульфидизатор [1–2] или хлоринатор [3].

Добавка сульфидизатора (в качестве которого использован сульфидный цинковый концентрат) в количестве до 10–12% в шихту с вельц-окисью позволяет практически полностью удалить из вельц-оксида свинец и кадмий. Последние компоненты при производстве цинка на белила возгоняются и загрязняют готовый продукт, придавая ему окраску (желтоватый оттенок) и ограничивая область применения (в том числе из-за токсичности соединений этих металлов). При использовании сульфидизатора свинец и кадмий удаляют в форме сульфидов. Конечное содержание в продукте разгонки (цинковистом клинкере) данных примесей составляет: Pb – менее 0,1%, Cd – 0,002%.

Использование хлоринатора [3] также позволяет выполнить селективную отгонку свинца и кадмия, в соответствии с летучестью их хлоридов и термодинамикой процесса хлорирования металлов. Хлорирование оксидов свинца и кадмия проходит легче, чем оксидов цинка и железа. В качестве хлоринатора используют хлорид кальция. Из исходного продукта удаляют более 97% свинца и кадмия. Этот процесс позволяет подготовить исходные пыли ЭДП к возгонке цинка с получением товарного продукта, содержащего более 99,0% ZnO.

Положительное влияние прокалки вельц-окислов с добавкой хлоринатора и сульфидизатора проверено в лабораторных условиях. Прокалка вельц-оксида, полученной от вельцевания пыли ЭДП, содержащей 61,2% Zn, 7,66% Pb, в течение 5 часов при 1000 °С показала, что при прокаливании:

- без добавок – содержание свинца в конечном продукте (цинковистом клинкере) составило 0,05%;

- с добавлением 2% CaCl₂ – 0,015%;

- с добавлением 5% цинкового концентрата – менее 0,01%.

В результате прокалки выделен цинковистый клинкер, содержащий 60–70% цинка, при этом в нем остаются невозгоняемые примеси – железо, медь, кремнезем и др. Клинкер выходит из печи в виде окатанных частиц от кремового до коричневого цвета.

Конечной стадией процесса является восстановление и возгонка при 1000–1100 °С металлического цинка с его окислением в парах. Для этой цели к «черновому» оксиду цинка (клинкеру) добавлен углеродный восстановитель. С учетом высокого содержания цинка в исходном цинковистом клинкере и необходимости поддержания восстановительной атмосферы в реакционной массе расход восстановителя может составлять 80–120% к клинкеру (в 2–3 раза выше стехиометрического соотношения углерода к цинку). В качестве восстановителя можно использовать коксовую мелочь, соответствующую ГОСТу 11255-75.

Выходящий из трубчатой печи при вторичном вельцевании шлаковый остаток должен содержать не более 5% цинка. В целом степень извлечения цинка в белила в данном процессе нужно регулировать исходя из получения белил требуемого качества. При повышенном содержании цинка и углерода в остатке его можно вернуть на стадию первичного вельцевания.

Восстановление цинка из оксида с последующей возгонкой паров металла осуществляется в трубчатой вращающейся печи при горении коксовой мелочи и подаче воздуха. При этом оксид цинка загрязняется продуктами уноса исходного сырья и пиролиза коксика, что придает белилам серый оттенок. Для улучшения качества белил необходимо ограничение скорости потока газов в зоне горения и ограничение содержания мелких фракций в загружаемом цинксодержащем сырье и коксике. Последнее достигается:

- ограничением тяги в печи, которая должна обеспечивать стабильный вынос окислов цинка из печи, и поступления воздуха в печь через разгрузочное отверстие (достигается уплотнением нижней головки печи);

- использованием коксика определенного грансостава – в технологии ЦЗ АГМК использовалась фракция 10–16 мм, выделяемая после дробления крупных (более 16 мм) кусков кокса. Фракция менее 10 мм при этом направлялась на первичное вельцевание цинксодержащего сырья;

- окатыванием тонких фракций цинковистого клинкера совместно с коксиком.

Кроме того, в процессе производства белил выполняется классификация возгонов. Товарным продуктом являются возгоны, осаждаемые в рукавных фильтрах. Продукты из пылевой камеры, охладителей газа в большей степени загрязнены углеродом и невозгоняемыми примесями, поэтому их направляют на повторную переработку (на стадиях вельцевания, прокатки вельц-окси).

Список литературы

1. Козлов П. А. Вельц-процесс. М.: Руда и металлы. 2002. 176 с.
2. Стрельникова Л. Н, Берсенева И. И. Получение сухих цинковых белил пирометаллургическим способом // Цветная металлургия. 1962. № 21. С. 28–31.
3. Takeuchi N., Numasaki T. Получение пользующейся спросом окиси цинка из пыли электродуговых печей // Матер. конф. «Цинк-Свинец 2005» (Дрезден, Германия). Т. 1, № 56. С. 395–404.

УДК 669.431.6

СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

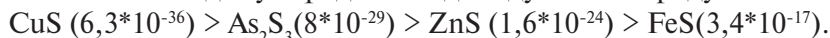
А. А. Ковязин¹, К. Л. Тимофеев², С. А. Краюхин¹, Д. А. Рогожников³

(1 – НЧОУ ВО «Технический Университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, a.kovazin@tu-ugmk.ru;

2 – АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия;

3 – ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург)

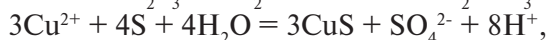
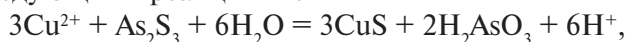
При исследовании возможности переработки пыли тонкой очистки медеплавильных заводов по гидрометаллургической схеме, основанной на серно-азотнокислом выщелачивании [1], возникают сложности последующей переработки продуктивных растворов. По предлагаемой схеме селективность и полнота извлечения металлов в индивидуальные продукты остаются недостаточными: при осаждении Fe-As-кеков нейтрализацией масса получаемого отхода увеличивается за счет образования смеси арсената железа и гипса. Получаемый Zn-Cu-продукт с содержанием меди 5–10%, железа 3–8% и цинка 20–25% возможно вовлекать в производство [2, 3] только через стадию вельцевания, что нежелательно увеличивает затраты на переработку. С целью повышения разделения элементов из растворов серно-азотнокислого выщелачивания пылей исследовали применимость метода осаждения металлов в виде сульфидов [4]. Для многокомпонентного раствора необходимо определить возможность выделения индивидуальных концентратов. Первичное рассмотрение ряда растворимости сульфидов позволяет предположить возможность выделения меди и мышьяка в виде сульфидов в индивидуальные продукты:



При осаждении сульфидов возможно соосаждение компонентов с близкими значениями произведения растворимости. Для выделения индивидуальных концентратов предлагается осаждать медь в две стадии, с получением концентрата на первой стадии и промпродукта на второй, при работе в противоточном режиме. Получаемый промпродукт будет содержать медь и некоторое количество соосажденного мышьяка.

В данной работе изучили взаимодействие сульфида мышьяка с катионами меди (II) в растворе. На основании анализа диаграмм Пурбе систем Cu-S-H₂O и As-S-H₂O было определено, что зона существования сульфида меди находится в широких пределах pH (0–14) и при Eh от –0,3 до 0,5 В. Мышьяк в данных условиях переходит в раствор в виде H₃AsO₃, H₃AsO₄ и H₂AsO₄–.

Выщелачивание мышьяка из его трисульфида в присутствии катионов меди можно описать следующими реакциями:



При проведении экспериментов использовали трисульфид мышьяка (табл.), полученный из промывной серной кислоты по сульфидной технологии [5]. Изучали влияние стехиометрического соотношения Cu:As, температуры и продолжительности взаимодействия на извлечение мышьяка в раствор и извлечение меди в осадок.

Таблица

Состав трисульфида мышьяка, %

Cu	Zn	S	As	Влага
0,14	0,42	44,86	40,2	60,8

Полученные данные показали, что наибольшее влияние на извлечение мышьяка в раствор оказывает продолжительность и температура, а стехиометрическое соотношение Cu:As в несколько раз ниже. При извлечении меди в твердую фазу наибольшее влияние оказывает отношение Cu:As, что связано с избытком меди, которая не осаждается в сульфид и остается в растворе, влияние температуры и продолжительности значительно ниже. Контурные диаграммы извлечения мышьяка и осаждения меди при стехиометрическом соотношении Cu:As 90% представлены на рисунках 1 и 2.

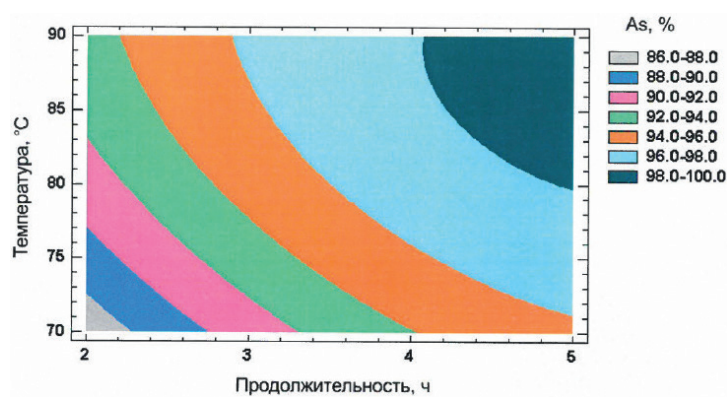


Рис. 1. Контурная диаграмма извлечения мышьяка в раствор

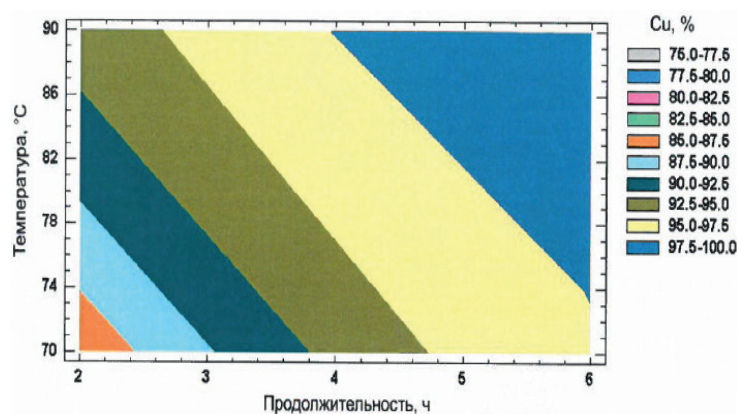


Рис. 2. Контурная диаграмма извлечения меди в сульфидный осадок

По полученным данным определены оптимальные параметры взаимодействия сульфидов мышьяка и катионов меди, обеспечивающие селективное осаждение меди в сульфидный кек — на уровне 98–99% при степени соосаждения мышьяка менее 2%.

Список литературы

1. Ковязин А. А., Кочин В. А., Тимофеев К. Л., Краюхин С. А. Комплексная переработка тонкой металлургической пыли // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 459–461.
2. Казанбаев Л. А., Козлов П. А., Кубасов В. Л., Колесников А. В. Гидрометаллургия цинка. Очистка растворов и электролиз. М.: Руда и металлы, 2006. 176 с.

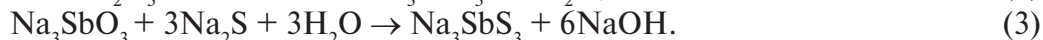
3. Козлов П. А., Паньшин А. М., Вяткин В. Н., Решетников Ю. В. Исследование и разработка пирометаллургической технологии переработки отходов медной промышленности с извлечением цинка, свинца и олова // Цветные металлы. 2015. № 5. С. 46–50.
4. Халезов Б. Д., Ватолин Н. А., Овчинникова Л. А., Павличенко Г. А. Исследования извлечения сульфидов меди и цинка из медно-цинковых серноокислых растворов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2005. № 1. С. 261–265.
5. Пат. РФ 2312820. Способ очистки раствора от мышьяка / Передерий О. Г., Сладков М. С., Гурвич И. Б., Варгасов Д. Д. Опубл. 20.12.2007, Бюл. № 35.

УДК 661.699: 661.886

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУРЬМЫ ИЗ ШЛАКОВ РАФИНИРОВАНИЯ СВИНЦА

*Ф. Ф. Мухаммадеев¹, А. А. Королёв¹, С. А. Краюхин², К. Л. Тимофеев^{1,2},
Р. С. Воинов¹, Т. З. Гибадуллин¹, А. Т. Мусин¹, В. А. Шунин¹, М. Н. Корякин¹
(1 – АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, mff@elem.ru;
2 – НЧОУ ВО «ТУ УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, s.krauhin@tu-ugmk.com)*

В АО «Уралэлектромедь» совместно с Техническим университетом УГМК продолжается разработка технологических режимов переработки сурьмянистых шлаков рафинирования свинца. Ранее проведенными исследованиями было установлено, что в данных шлаках сурьма присутствует в виде Sb_2O_3 и частично – в виде Sb_2O_4 , Sb_2O_5 и $NaSb(OH)_6$ [1]. Для извлечения сурьмы из шлаков было предложено использовать щелочной раствор сульфида натрия, который, как известно, является универсальным и селективным растворителем для большинства сурьмянистых материалов [2–4]. При растворении Sb_2O_3 в сульфидно-щелочном растворе протекают следующие реакции:



При проведении на пилотной установке опытно-промышленных испытаний по сульфидно-щелочному выщелачиванию предварительно измельченного и отмытого от мышьяка сурьмянистого шлака за одну стадию при оптимальных режимах удалось достичь извлечения целевого компонента в раствор от 70 до 75%. Для повышения степени извлечения сурьмы была опробована схема двухстадийного выщелачивания шлаков: на I стадии осуществляли повторное растворение полученных кеков, на II – обработку исходного шлака продуктивным раствором с I стадии. Данный технологический прием позволил увеличить выход сурьмы из шлаков в раствор на 15%, а также обеспечил полноту использования сульфидно-щелочного раствора. Растворы после двухстадийного выщелачивания направляли на фильтрацию и далее – на электроэкстракцию с нерастворимыми анодами. Подобранные режимы электроэкстракции позволили получить катодный осадок с содержанием сурьмы от 96 до 99% при ее выходе по току около 40%. Было установлено, что в процессе электроэкстракции происходит нежелательное накопление балластных солей, прежде всего сульфатов (SO_4^{2-}) и тиосульфатов ($S_2O_3^{2-}$), способных растворять катодную сурьму и снижать производительность процесса. На основании экспериментальных данных был определен оптимальный объем вывода отработанного электролита на утилизацию, при котором удается поддерживать концентрацию балластных солей в допустимом диапазоне.

На основании проведенных лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний была разработана комплексная технология переработки сурьмянистых шлаков рафинирования свинца, схематично представленная на рисунке.

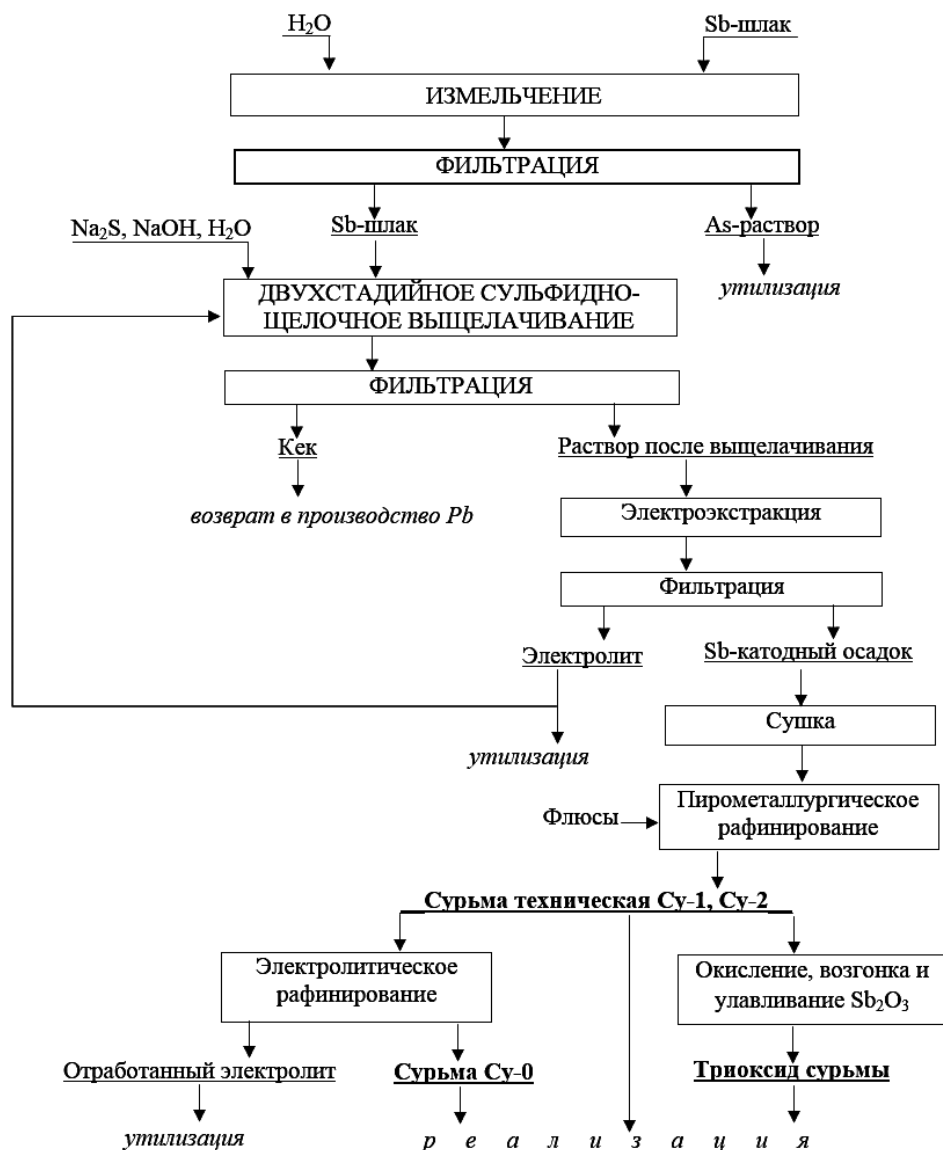


Рис. Принципиальная схема комплексной технологии переработки сурьмянистых шлаков рафинирования свинца

В 2020 г. в АО «Уралэлектромедь» завершено строительство опытного участка рафинирования катодного осадка сурьмы, на котором были получены сурьма марок Су1 и Су2 (содержание основного компонента в готовом продукте – от 99,5 до 99,8%), а также триоксид сурьмы. Первые партии новых видов товарной продукции были направлены потенциальным потребителям.

В настоящее время продолжают исследования по снижению удельного расхода реагентов и электроэнергии на производство товарной сурьмы, а также прорабатывается технологическая возможность получения сурьмы высокой чистоты (99,99%).

Список литературы

1. Королёв А. А., Краюхин С. А., Тимофеев К. Л. и др. Разработка технологии извлечения сурьмы из шлаков рафинирования свинца // Сб. докл. конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск. 2019. С. 862–866.
2. Мухамадеев Ф. Ф., Тимофеев К. Л., Шунин В. А. О сульфидно-щелочном выщелачивании сурьмы из шлаков свинцового производства // Матер. конф. «Металлургия цветных металлов». Екатеринбург. 2018. С. 163–167.
3. Земский М. В., Кадышев С., Сагындыков Ж. Выщелачивание отходов сурьмяного производства с целью получения электролитического раствора // Проблемы современной науки и образования. 2016. № 16. С. 22–24.
4. Русалев Р. Э., Проховский С. В., Рогожников Д. А. и др. Исследование и разработка технологии переработки золотосурьмяного флотационного концентрата // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2018. № 11. С. 110–121.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛОВА ИЗ ШЛАКОВ РАФИНИРОВАНИЯ СВИНЦА

*А. Е. Тимашов¹, А. А. Королев¹, К. Л. Тимофеев^{1,2}, Р. С. Воинков¹, В. А. Шунин¹, С. А. Краухин²
(1 – АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, v.shunin@elem.ru;
2 – НЧОУ ВО «ТУ УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, s.krauhin@tu-ugmk.com)*

Олово является одним из попутных компонентов в рудах цветных металлов и поэтому встречается в продуктах, отходах обогащения и металлургической переработки. Высокая цена олова на рынке, с одной стороны, и токсичность его соединений в металлургических отходах, с другой, обуславливают целесообразность извлечения данного металла в виде товарной продукции. В настоящей работе представлены к обсуждению аспекты внедрения производства олова в ОАО «Уральская горно-металлургическая компания» (УГМК).

Сырьевые источники цветных металлов в основном представлены полиметаллическими месторождениями, руды которых содержат медь, цинк и свинец. При переработке цинковых концентратов в ПАО «Челябинский цинковый завод» олово в примерной пропорции 3:2 концентрируется в свинецсодержащем кеке, образуемом после выщелачивания цинка из вельц-оксида, и клинкере вельцевания соответственно. При переработке медных концентратов и клинкера в филиале «Производство полиметаллов» (ППМ) АО «Уралэлектромедь» извлекаемое олово приблизительно поровну распределяется между пылями шахтных печей и конвертеров. Таким образом, олово концентрируется в свинецсодержащих полуфабрикатах, которые поступают в качестве сырья в свинцовое производство филиала «Производство сплавов цветных металлов» (ПСЦМ) АО «Уралэлектромедь». В таблице 1 приведены средние составы свинецсодержащего сырья.

Таблица 1

Химический состав свинецсодержащего сырья филиала (ПСЦМ)

Наименование сырья	Содержание элементов, % масс.			
	Pb	Zn	Sn	Sb
Кек свинцовый	40–50	5–7	1–2	0,5–1,0
Пыль конвертерная	30–40	20–30	3–5	1,0–1,5

Свинцовое сырье в ПСЦМ подвергают восстановительной плавке в пирометаллургических агрегатах: кек – во вращающихся короткобарабанных печах, пыль – в руднотермических печах. Целью восстановительной плавки является получение черного свинца с максимально возможным извлечением металла, при этом переход в него олова обычно не превышает 40% из-за недостатка восстановителя в шихте. Кроме олова в черновой свинец переходят другие примеси, в частности сурьма. При щелочном рафинировании свинца с использованием натриевой селитры олово склонно переходить в коллективные съемы (плавы) совместно с сурьмой и мышьяком. Плавы после удаления большей части свинца до недавнего времени являлись реализуемым оловосодержащим полуфабрикатом. Таким образом, существовавшее положение в сфере производства олова характеризовалось низким извлечением металла и отсутствием индивидуального оловосодержащего реализуемого продукта (полуфабриката). Для организации рентабельного производства олова требовалось решение следующих задач: 1) повышение извлечения олова на стадии плавки свинцового сырья; 2) выделение олова в виде индивидуального продукта; 3) повышение степени готовности олова – производство металла технической чистоты.

Повышение извлечения олова в готовую продукцию. В ряду активности металлов олово находится левее свинца, поэтому очевидно, что увеличение дозировки восстановителя будет способствовать его переходу в металл. Проведенные лабораторные эксперименты по плавке свинцового кека с содой и увеличенной долей восстановителя в 1,5 раза по сравнению с используемой шихтой показали снижение потерь олова со шлаками с 60 до 10–20%. Известно, что наличие в шлаковом расплаве оксидов кальция, магния, а также серы обеспечивает интенсификацию активности

восстановительных процессов, что может способствовать извлечению олова в черновой свинец при плавке шихты.

На основании результатов были проведены опытно-промышленные испытания по плавке свинцового кека в короткобарабанной печи. Восстановительную плавку проводили при использовании в составе шихты: соды, соды с увеличенной долей восстановителя (коксовой мелочи), сульфата натрия, оксида кальция, а также оксидов железа и кальция. В таблице 2 приведены технологические параметры и результаты опытных плавов.

В ходе испытаний подтверждена возможность снижения потерь олова со шлаками с 50 до 8,8% при плавке с содой и увеличенном в 1,4 раза расходе восстановителя. Потери свинца со шлаком при этом сопоставимы с плавками на используемую содовую шихту.

В отличие от свинцовых кеков пыль медеплавильных агрегатов характеризуется повышенным содержанием цинка, который при восстановительной плавке склонен к возгонке в металлическом виде и нежелательному экзотермическому окислению в газоходе. С целью снижения тепловой нагрузки на газоходы переработку конвертерной пыли ведут при недостатке восстановителя и с подшихтовкой металлизированных оборотных продуктов (медного шликера, пыли), в результате чего цинк на 50–60% остается в шлаке. Потери олова со шлаком за счет его вязкости и недостаточного восстановления расплава составляют 40–60%.

Таблица 2

Результаты экспериментальных плавов по переработке кека и пыли в короткобарабанной печи

Компонент шихты		Добавки в шихту				
		Na ₂ CO ₃ (базовая)	Na ₂ CO ₃ *	Na ₂ SO ₄	CaO	CaO+Fe
Кек свинцовый	т	—	13,1	12,0	13,2	14,3
Пыль оборотная	т	—	0,8	0,0	0,9	0,0
Итого сырья	т	13,6	13,9	12,0	14,0	14,3
	%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Восстановитель (коксовая мелочь)	т	0,9	1,3	1,1	1,3	1,1
	%	6,3	9,2	9,0	9,5	7,9
Флюс – сода	т	2,3	1,9	0,0	1,6	1,2
	%	17,2	13,7	0,0	11,5	8,1
Флюс – сульфат натрия	т	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0
	%	0,0	0,0	16,5	0,0	0,0
Флюс – известь	т	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1
	%	0,0	0,0	0,0	1,7	1,0
Флюс – железный концентрат	т	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
	%	0,0	0,0	0,0	0,0	2,4
Итого флюсов	т	2,3	1,9	2,0	1,9	1,6
	%	17,2	13,7	16,5	13,2	11,5
Шлак КБП, в т.ч.:	т	4,60	2,73	3,47	0,81	1,72
	%	33,76	19,60	28,82	5,73	12,04
– содержание свинца	%	0,58	0,45	1,28	0,27	0,24
– извлечение свинца	%	0,45	0,20	0,90	0,00	0,10
– содержание олова	%	2,18	0,73	0,77	1,90	0,88
– извлечение олова	%	47,45	8–12	10–15	20–30	8–12

* Содовая шихта с увеличенной долей восстановителя.

В ходе лабораторных экспериментов установлено, что при увеличенной дозировке восстановителя потери олова со шлаком составляют 10–17%, а извлечение цинка в пыли увеличивается с 60 до 80–90% (табл. 3). При этом шлак становится менее вязким при более низкой температуре, чем в опыте сравнения.

Несмотря на положительные результаты лабораторных опытов, промышленное внедрение способа в настоящее время ограничено конструктивными особенностями оборудования. Для его реализации планируется переработка цинкового сырья известными пирометаллургическими методами (вельцеванием, фьюмингованием) либо организация предварительного удаления цинка из пыли гидromеталлургическим способом.

Результаты лабораторных плавов конвертерной пыли ППМ

Характеристики	Базовый опыт	№ опыта		
		1	2	3
Пыль ППМ проба 1 (33% Pb, 20% Zn, 6% Sn), %	46	100	—	—
Пыль ППМ проба 2 (34% Pb, 23% Zn, 5% Sn), %	—	—	100	—
Пыль ППМ проба 3 (24% Pb, 14% Zn, 3% Sn), %	—	—	—	100
Медный шликер ПСЦМ, %	30	—	—	—
Пыль оборотная ПСЦМ, %	20	—	—	—
Силикатный шлак, %	4	—	—	—
Сода, %	17	20	20	20
Коксик, %	10	20	20	20
Выход свинца (от свинцового сырья), %	64,0	57,0	42,0	46,0
Свинец в черновом металле, %	69,6	74,7	78,9	90,2
Извлечение свинца в черновой металл, %	~ 100	~ 100	97,0	~100
Олово в свинце черновом, %	8,3	13,3	9,7	6,0
Извлечение олова в свинец черновой, %	~ 100	~ 100	81,0	89,0
Выход шлака (от свинцового сырья), %	36,8	22,5	34,0	48,0
Свинец в шлаке, %	1,8	2,4	1,1	0,4
Извлечение свинца в шлак, %	1,6	1,6	1,1	0,8
Олово в шлаке, %	0,8	3,3	2,5	0,7
Извлечение олова в шлак, %	6,4	11,8	16,8	10,6
Температура шлака, °С	1130	1100	1100	1100
Извлечение цинка в газовую фазу	63,4	89,4	82,8	68,5

Получение олова в виде селективного продукта. Если щелочное окислительное рафинирование (с использованием селитры) обеспечивает совместное окисление Sb, Sn и As, то при рафинировании с использованием кислорода сурьма окисляется при более высокой температуре (>700 °С), чем олово (520–640 °С), что дает возможность разделения этих металлов.

Опытно-промышленные испытания по раздельному окислительному рафинированию черного свинца от олова осуществляли продувкой кислородом при температуре 500–650 °С. Последующее рафинирование от сурьмы проводили с использованием натриевой селитры, так как материал рафинировочного котла не позволял увеличить температуру выше 700 °С. В табл. 4 приведены содержания олова и сурьмы в окислах и плавах раздельного окислительного рафинирования свинца.

Экспериментально доказана возможность получения селективных оловянистых окислов. Кроме олова, данные окислы содержат 30–60% свинца. Переплав окислов в восстановительных условиях, с целью отделения основного компонента ведет к формированию оловянистого шлака, содержащего 20–30% Sn при его извлечении 70–80%. Полученный шлак также переплавлен в восстановительной среде с получением сплава, содержащего 40–60% Sn, 30–40% Pb, около 5% Sb и As. В настоящее время оловосодержащий сплав реализован в качестве товарной продукции.

Таблица 4

Содержание олова и сурьмы в окислах рафинирования свинца

Продукт	Олово		Сурьма	
	Содержание, %	Извлечение, %	Содержание, %	Извлечение, %
1	11,07	10,60	1,57	1,40
2	24,63	22,80	2,64	2,30
3	22,56	32,60	7,66	10,60
4	20,08	16,90	4,46	3,60
5	0,23	0,20	0,91	0,90
6	1,56	1,40	15,70	13,80
7	1,64	1,70	27,70	28,30

Получение олова в виде черного и технического металла. В качестве дальнейшего развития производства олова в филиале ПСЦМ на основе теоретических проработок и изучения мирового опыта была выбрана концепция разделения оловосодержащего сплава вакуумной дистилляцией. Для отработки способа была изготовлена специальная лабораторная вакуумная печь с емкостью по сплаву 4 кг, регулируемой мощностью до 16 кВт. Вакуумная система обеспечивает остаточное давление в печи до 10 Па. В результате проведенных экспериментов установлена возможность выделения 50–60% мышьяка в селективный возгон (90% As) при повышенном остаточном давлении (100 Па). Вторая стадия вакуумной дистилляции при 10–20 Па обеспечивает отделение остатков мышьяка, а также свинца и сурьмы в дистиллят. Побочные продукты дистилляции пригодны для переработки в технологической схеме свинцового производства с минимальными потерями. Кубовый остаток дистилляции представляет из себя черное 90–95% олово. Сквозное извлечение олова в черновой металл составляет более 90%. Эксперименты по очистке черного олова методом реагентного пирометаллургического рафинирования показали возможность получения металла технической чистоты (О-1 и О-2).

В результате проведенных исследований определена принципиальная возможность попутного извлечения олова в виде металла технической чистоты в филиале ПСЦМ АО «Уралэлектромедь». Разработанная технология находится на стадии поэтапного внедрения. Кроме того, продолжают исследования по повышению извлечения олова в товарный продукт и снижению себестоимости его получения.

Список литературы

1. Королёв А. А. Комплексная переработка свинецсодержащих промпродуктов вакуумной дистилляцией: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. Екатеринбург, 2019. 236 с.
2. Королёв А., Мальцев Г., Краюхин С. Вакуумная дистилляция полиметаллических сплавов. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 241 с.
3. Пат. РФ № 2692008. Способ переработки концентрата сурьяно-оловянного вакуумной дистилляцией / А. А. Королёв [и др.]. Оpubл. 19.06.2019.
4. Пат. РФ № 2693670. Способ переработки вакуумной дистилляцией шлама силикатного восстановленного, содержащего сурьму, свинец и серебро / А. А. Королёв [и др.]. Оpubл. 03.07.2019.
5. Erez B.-Y. [et al.]. A new Ghassulian metallurgical assemblage from Bet Shemesh (Israel) and the earliest leaded copper in the Levant // *Journal of Archaeological Science: Reports*. 2016. Vol. 9. P. 493–504.
6. Yin N.-H., Sivry Y., Avril C. Bioweathering of lead blast furnace metallurgical slags by *Pseudomonas aeruginosa* // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2014. Vol. 86. Part C. P. 372–381.
7. Capannesi G., Rosada A., Avino P. Elemental characterization of impurities at trace and ultra-trace levels in metallurgical lead samples by INAA // *Microchemical Journal*. 2009. Vol. 93. Iss. 2. P. 188–194.
8. Sun B. A., Yang C., Gui W. Discussion of the control of nonferrous metallurgical processes // *IFAC-Papers On Line*. 2015. Vol. 48. Iss. 17. P. 80–85.
9. Yin N.-H., Sivry Y., Benedetti M. F. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn – Pb metallurgical industries: A mini review // *Applied Geochemistry*. 2016. Vol. 64. P. 128–135.
10. Sethurajan M., Huguenot D., Jain R. Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues // *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 324. Part A. P. 71–82.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КВАРЦИТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СТЕПЕНЬ ГАЗИФИКАЦИИ КРЕМНЕЗЕМА

К. С. Ёлкин¹, А. В. Сивцов², И. Д. Рожихина³, О. И. Нохрина³, Д. К. Ёлкин⁴

(1 – ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru;

2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru;

*3 – ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
г. Новокузнецк, Россия, rojihina_id@mail.ru;*

4 – АО «Кремний», г. Шелехов, Россия, Dmitriy.Elkin@rusal.com)

Восстановление кремния углеродом – сложный процесс. Его особенность связана как с тем, что восстановление происходит при очень высоких температурах, так и с тем, что при восстановлении углеродом возможно одновременное получение различных промежуточных продуктов, в том числе и газообразных.

Анализ литературных данных и практических наблюдений за работой реальной печи показывает, что процесс восстановления кремния из кремнезема углеродом протекает через стадию образования газовой фазы, включающей низшие оксиды кремния и углерода. Получение первичного конденсированного продукта, карбида кремния – SiC, возможно в результате взаимодействия газообразного монооксида кремния с твердым углеродистым восстановителем на поверхности раздела фаз «восстановитель – газовая фаза». Образование карбида кремния составляет неотъемлемую стадию восстановительного процесса.

И. С. Куликов приводит следующую зависимость состава газовой фазы над кремнеземом [1]:

состав, %	температура, °C					
	927	1273	1463	1600	1723	2227
O	12,20	10,00	9,94	8,90	8,69	8,35
O ₂	24,91	26,01	26,07	26,15	26,07	25,15
SiO _г	62,15	62,10	61,68	61,16	60,84	59,28
SiO _{2г}	0,73	1,84	2,80	3,79	4,50	7,20

Исследование кинетических особенностей образования SiC_г показало, что взаимодействие кремнезема с углеродом может протекать только через стадию образования газовой фазы, обеспечивающей массоперенос между оксидом и восстановителем, причем наибольшее влияние на скорость реакции оказывает площадь поверхности взаимодействующих компонентов шихты [2].

В основе газификации кремнезема лежит реакция его диссоциации [3, 4], которая в атмосферной среде описана уравнением



Реакция образования SiO в присутствии углерода имеет вид



В условиях восстановительной плавки углерод связывает молекулы пара SiO в химически прочное твердое соединение (карборунд) по реакции:



Это создает благоприятные условия для газификации кремнезема по реакции (2). Конечная стадия образования кремния реализуется в основном по реакции:



В реальной рудовосстановительной печи восстановление кремния происходит в следующей последовательности:



От чего зависят такие результаты для различных кварцитов, покажем на примере кварцита Черемшанского месторождения, для которого рассчитана [5] поверхность в зависимости от размера куска (рис. 1).

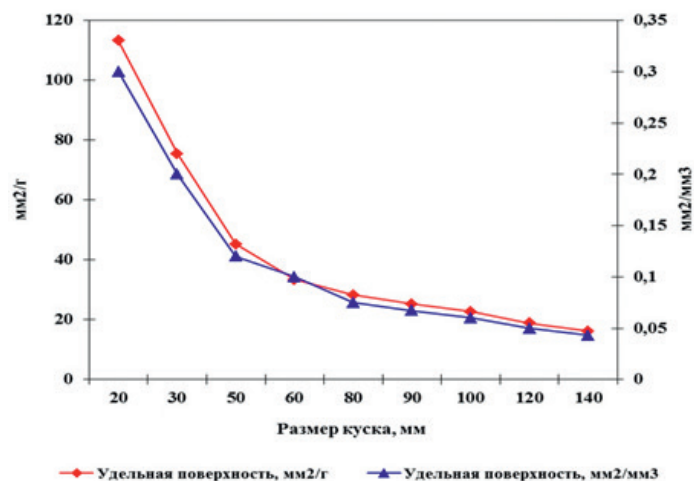


Рис. 1. Изменение поверхности кварцита Черемшанского месторождения от его крупности

Количественные показатели газификации зависят от поверхности реагирующих веществ. Косвенно это прослеживается при использовании кварцитов различных месторождений (рис. 2).

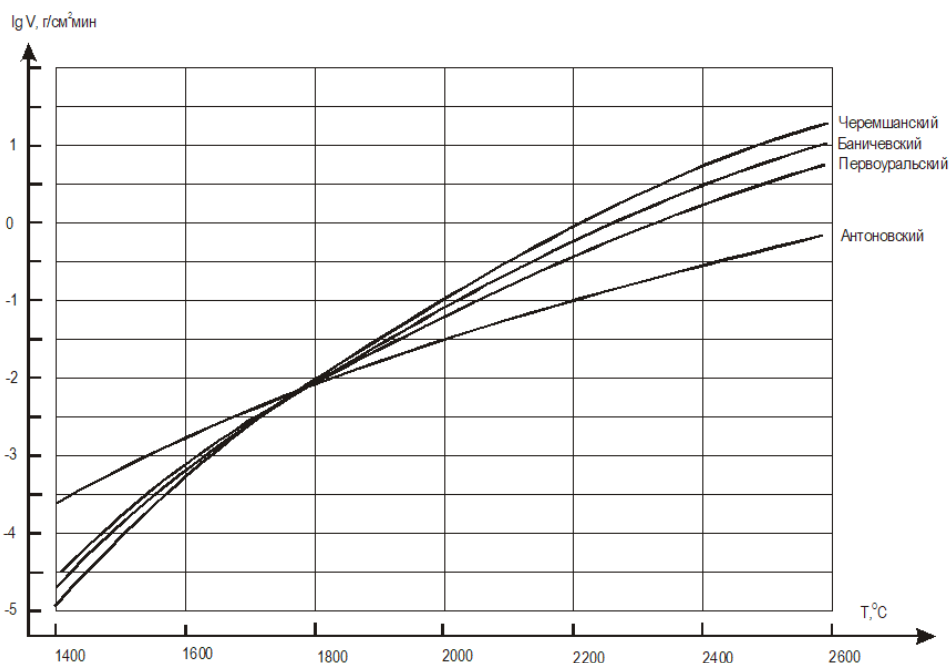


Рис. 2. Изменение степени газификации кремнезема кварцитов различных месторождений

Степень восстановления кварцитов различных месторождений при взаимодействии с углеродом различная, у сравниваемых кварцитов она зависит от внутренней структуры кварцита и температуры (рис. 3).

Важным моментом в ведении восстановительной плавки кремния являются различия в показателях при работе на кварцитах разных месторождений. Поведение кварцитов при нагревании и степень газификации кремнезема в процессе восстановления кремния требуют особого внимания. Из приведенных зависимостей следует, что размеры частиц кварцитов определяют скорость процесса восстановления кремния [6]. Чем мельче кварцит, тем быстрее идет восстановление кремния. Поскольку предполагается, что имеет место твердофазное восстановление, то наличие более мелких частиц руды будет облегчать условия диффузии компонентов. Но кроме этой наружной поверхности можно посчитать поверхность в зависимости от внутренней структуры кварцита отдельно взятого месторождения (табл. 1).

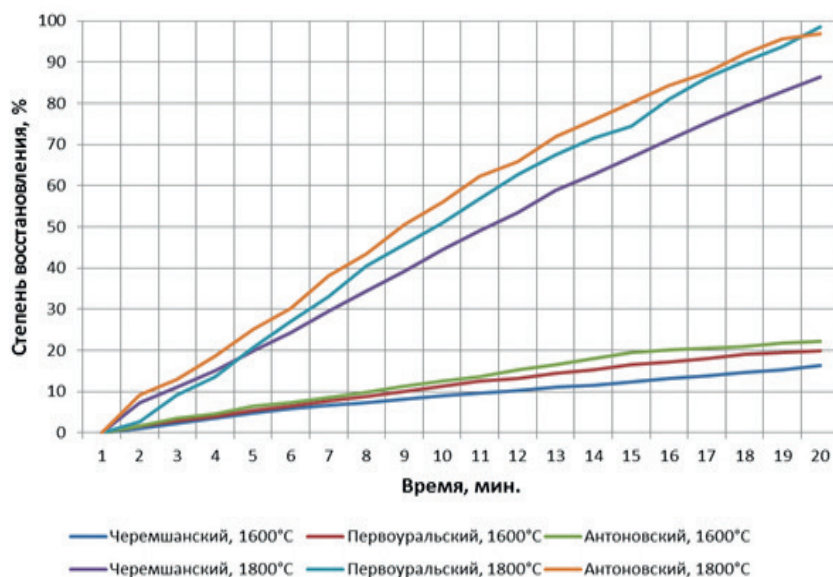


Рис. 3. Степень восстановления кварцитов различных месторождений

Таблица 1

Удельная поверхность кварцитов различных месторождений

Месторождение кварцита	Удельная поверхность, м ² /г	Пористость, %
Черемшанское	0,0045	0,17
Первоуральское	0,0377	1,9
Антоновское	0,151	0,75
Баническое	0,007547	2,4
г. Хрустальная	0,002517	н / д

Изучение тонкой структуры кристаллов кварцевого сырья показало, что кварциты различных месторождений существенно различаются размерами областей микродеформаций кристаллических решеток, что связано с особенностями геологических условий их образования. Петрографические исследования образцов свидетельствуют об уникальности строения кристаллической макроструктуры различных кварцитов. Наиболее ярко отличия проявляются в размерах зерен кварца, колеблющихся от 0,015 мм (Антоновский кварцит) до 2,0 мм (кварц г. Хрустальной).

Состояние поверхности кремнеземсодержащего материала, дефектность их кристаллического строения оказывают существенное влияние на газификацию кремнезема. Поверхностные дефекты образуются на внешних и внутренних поверхностях (границах зерен) раздела кристаллических фаз. При этом внешняя поверхность кристаллов существенно отличается от свойства всего объема. Уже само существование поверхности является нарушением дальнего порядка периодического строения кристалла. Дефектами кристалла являются области несогласованности в местах соприкосновения соседних зерен. Наличие на поверхности активных мест (ребер, вершин углов, выхода дислокаций) уменьшает ее термическую устойчивость и увеличивает скорость газификации кремнезема. При этом концентрация дефектов на поверхности обычно значительно выше, чем внутри кристалла.

Для наглядности приводим структуру кварцитов (рис. 4), применяемых в производстве технического кремния и кремнистых марок ферросплавов.

Следует отдельно отметить использование микрокремнезема (пыль отходящих газов печей производства кремния), который обладает значительной дисперсностью и большой удельной поверхностью [7]. Поверхности реагирующих компонентов шихты приведены в таблице 2. Расчет поверхностей и соотношения поверхностей кремнезема и углеродистых восстановителей выполнен для типичной шихты и шихты с заменой 30% кварцита микрокремнеземом.

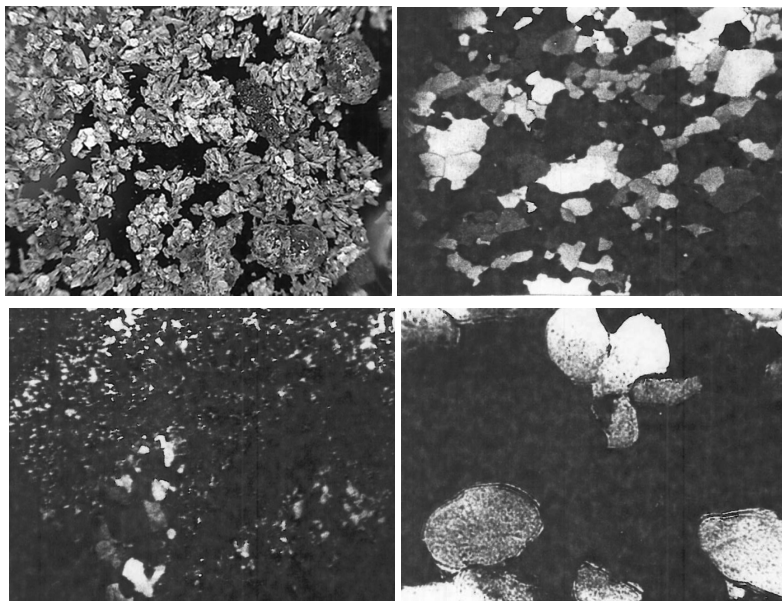


Рис. 4. Кварциты Первоуральского, Банического, Черемшанского и Антоновского месторождений

Таблица 2

Поверхность взаимодействующих компонентов шихты

Компоненты шихты	Расход, кг/т	Удельная поверхность, м ² /г	Поверхность, м ²	Поверхность с МК, м ²
Кварцит	3012	0,0045	13 554 (100%)	9488 (70%)
Древесный уголь	312	181,4	56 596 800	56 596 800
Нефтяной кокс	229	3,8	870 200	870 200
Каменный уголь	1706	37,4	63 804 400	63 804 400
Древесная щепа	663	181,4	15 636 680	15 636 680
Восстановители			136 908 080	
Микрокремнезем*	904 (30%)	26,3	—	23 775 200
Кремнезем			13 554	23 784 688
С: SiO ₂ , м ² : м ²			10 101	5,76

Выводы. Степень газификации кварцита зависит от его природы, степени развития дефектов кристаллической структуры и внутренней поверхности. Степень газификации кремнезема кварцита зависит от размера куска, участвующего в восстановительной плавке. Использование кварцита с развитой поверхностью, в том числе и микрокремнезема, в восстановительной плавке кремния нецелесообразно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24051 мк.

Список литературы

1. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. М.: Metallurgy, 1969. 576 с.
2. Ёлкин К. С., Зельберг Б. И., Баранцев А. Г. и др. Производство кремния. Справочник металлурга. СПб.: МАНЭБ, 2013. 364 с.
3. Воробьев В. П., Орлов П. П. Классификация кварцитов по степени газификации в смеси с углеродистыми восстановителями // Сталь. 2016. № 10. С. 31–33.
4. Кожевников Г. Н., Водопьянов А. Г. Низшие окислы кремния и алюминия в электрометаллургии. М.: Наука, 1977. 145 с.
5. Ёлкин Д. К., Ёлкин К. С. О возможностях регулирования степени газификации кремнезема кварцита в процессе восстановительной плавки кремния // Сб. тез. докл. VI Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск, 2014. С. 186.
6. Лазаревский П. П., Рожихина И. Д., Нохрина О. И. Исследование физико-химических свойств кварцита Уватского месторождения // Сталь. 2012. № 7. С. 27–31.
7. Буркат В. С., Буркат Т. В., Лапшин А. Е. Исследование физико-химических свойств кремнеземсодержащей пыли руднотермических печей // Цветные металлы. 2017. № 4. С. 45–54.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И КРЕМНИСТЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ

Д. К. Ёлкин¹, А. В. Сивцов², К. С. Ёлкин³

(1 – РУСАЛ, АО «Кремний», г. Шелехов, Россия, Dmitriy.Elkin@rusal.com;

2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru;

3 – Восточно-Сибирский научный центр МАНЭБ, г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru)

Производство технического кремния и кремнистых ферросплавов проводят в электродуговых печах. Процесс восстановительной плавки протекает в две стадии: вначале образуется карбид кремния как псевдоморфоза по углероду, а затем карбид кремния взаимодействует с монооксидом кремния с образованием элементного кремния.

Первая стадия процесса восстановления кремния



изучена довольно подробно. Основные выводы исследователей сводятся к тому, что полнота и эффективность перехода кремния из оксидов в карбид в основном определяется физико-химическими свойствами углеродистых восстановителей. Эффективность второй стадии



зависит от свойств карбидной фазы.

В условиях восстановительной плавки карбид кремния – первый промежуточный твердый продукт карботермического восстановления кремния из кремнезема, который в высокотемпературной зоне ванны печи является единственным носителем восстановительного потенциала при получении кремния в промышленных условиях [1]. Поэтому наиболее целесообразно получать карбид кремния в отдельном агрегате и использовать его в качестве одного из компонентов шихты, заменив им часть восстановителя. Поскольку образование карбида кремния происходит при более низких температурах, чем восстановление кремния, его получение возможно в печах сопротивления, как это делается [2] в абразивной промышленности, например, на Волжском абразивном заводе, г. Волгоград, или в другом агрегате.

Сырьем для получения карбида кремния служат мелкодисперсные материалы: песок и мелкий нефтяной кокс. Добавки карбидокремниевых материалов в виде различных отходов производства неоднократно использовали в восстановительной плавке при производстве кремнистых ферросплавов различных марок, в частности ферросилиция с содержанием кремния 75 и 90%. Использование карбидокремниевых материалов в восстановительной плавке кремния увеличивает производительность печи и снижает расход технологической электроэнергии пропорционально количеству углерода, замененного карбидом кремния [3–5].

Промышленные плавки по использованию карбидокремниевых материалов в производстве металлического кремния проводили в печи мощностью 25 МВА. В качестве карбидокремниевых материалов применяли полученный в печах сопротивления промышленный карбид кремния Волжского абразивного предприятия. Показатели работы печи, на которой проводились испытания, сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Показатели работы печи при использовании карбидокремниевых материалов

Показатели	Расход на 1 т кремния, т/т				
	Типичная шихта	1 этап	2 этап	3 этап	4 этап
Кварцит	3,05	2,79	2,66	2,65	2,32
Карбидокремниевый материал	–	0,323	0,409	0,508	0,627
Электрическая энергия, мВт·ч/т	16,28	16,20	14,62	14,16	13,22
Производительность, т/сутки	29,40	30,96	34,47	35,35	37,96

При проведении испытаний выполнена оценка производительности печи, качества выплавляемого кремния, проведены замеры количества отходящих печных газов и наличия в них загрязняющих веществ, а также дано сравнение с работой печи на типичной для данного производства шихте. Предварительно проведены расчеты количества реакционных газов, образующихся в процессе восстановительной плавки кремния, для типичной и опытных шихт.

Одной из главных целей данной работы являлось снижение негативного воздействия образующихся газов на окружающую среду. Суммарная реакция восстановления кремния



показывает, что количество образующихся реакционных газов по массе вдвое превосходит количество конечного продукта. Сравнивая приведенные реакции (1) – (3), нетрудно заметить, что при получении трех молей кремния образуется шесть молей CO. При получении этого же количества кремния по реакции (2) образуется два моля CO. Эти положения и легли в основу расчета количества печных газов (табл. 2), образующихся при выплавке кремния на типичной шихте и на шихте с использованием карбида кремния [6].

Таблица 2

Количество образующихся газов на 1 т кремния, м³

Газы	Типичная шихта	Замена 10% С
СО	2414	1985
СО ₂	1134	803
Н ₂ О	3041	2079
Всего	6589	4867

Применение карбида кремния в качестве одного из восстановителей повышает не только технико-экономические показатели плавки, но и качество технического кремния. Снижается содержание фосфора в товарной продукции, поскольку карбид кремния практически не содержит фосфора. При использовании карбида содержание фосфора составляет не более 20 ppm, что соответствует самым высоким требованиям к кремнию, применяемому в производстве алюминиевых сплавов, легированных кремнием.

В производстве ферросплавов карбидокремниевые материалы используются при выплавке силикохрома или силикомарганца. Силикомарганец получают в электрических печах одновременным восстановлением марганца и кремния с помощью углеродистых восстановителей, в качестве кремнийсодержащих материалов применяют кварцит. На одной из печей завода, производящего силикомарганец СМн17, проведена кампания с использованием (табл. 3) в шихтовке печи карбидокремниевой футеровки алюминиевых электролизеров вместо обычного применяемого в качестве восстановителя каменного угля.

Таблица 3

Состав карбидокремниевых плит алюминиевых электролизеров

Химическая формула	Минералогическое название	масс. %
SiO ₂	Кремнезем	15,9
SiC	Карбид кремния	67,5
Si ₃ N ₄	Нитрид кремния	14,2
Si	Кремний элементарный	0,1
AlN	Нитрид алюминия	1,4

Характер работы печи при замене части каменного угля восстановителем в виде карбида кремния не изменился. Опытная выплавка показала, что работа печи с использованием в шихте карбида кремния ведет к некоторому увеличению производительности, активной мощности извлечения марганца, снижению кратности шлака и потерь марганца со шлаком. Однако при ведении плавки с карбидом кремния увеличился расход электроэнергии на тонну сплава. Это можно объяснить недостаточной химической активностью карбида кремния и необходимостью разложения составляющих компонентов карбидокремниевых плит алюминиевых электролизеров.

Применение карбида кремния в качестве восстановителя для производства силикомарганца требует более глубокого изучения [7].

Анализируя технико-экономические показатели работы печи (табл. 4) за этот период, можно сделать вывод, что применение в шихте карбидокремниевых отходов привело к снижению себестоимости ферросиликомарганца по сравнению с работой без карбида кремния.

Таблица 4

Показатели работы печи при производстве силикомарганца

Показатель	Единица измерения	Базовый период 24–29.12	Опытный период 13–20.01
Длительность кампании	сут	6	6
Съем электроэнергии	МВт·ч/сут.	164,9	180,0
Производительность	баз. т/сут.	30,28	31,30
Выплавлено металла	баз. т	181,7	187,8
Удельный расход электроэнергии	кВт·ч/баз. т	5444	5750
Активная мощность	МВт	6,86	7,51
Средний вес плавки	баз. т	3,36	3,82
Кратность шлака		1,21	0,63
Извлечение марганца	%	67,82	76,62
Потери марганца со шлаком	%	15,57	5,61

Выводы. Применение карбида кремния в качестве восстановителя в производстве металлического кремния и кремнистых ферросплавов повышает технико-экономические показатели восстановительной плавки, повышает качество продукции и снижает выбросы загрязняющих веществ в атмосферу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24051 мк.

Список литературы

1. Tusset J. K., Raanes O. Reactivity of reduction materials for the production of silicon, silicon-rich ferroalloys and silicon carbide // Electric Furnance Proceedings. 1976. V. 34. P. 107–107.
2. Толстогузов Н. В. К вопросу об использовании карбида для интенсификации плавки кремния и ферросилиция // Сталь. 1994. № 6. С. 44–48.
3. Ёлкин К. С. Повышение эффективности процессов получения металлургического кремния в электрических печах // Перспективы развития производства кремния: сб. науч. тр., посвященный 30-летию ЗАО «Кремний». Шелехов, 2011. С. 86–87.
4. Ёлкин К. С., Ёлкин Д. К. Исследование физических свойств и реакционной способности переходных фаз углеродистых восстановителей применительно к производству карбида кремния. Красноярск: РУСАЛ ИТЦ, 2012. С. 16–18.
5. Воробьев В. П. Карборундсодержащий углеродистый восстановитель – высокоэффективный компонент в шихтах для получения кремния и кремнистых ферросплавов // Сб. тез. докл. конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск, 2015. С. 198.
6. Ёлкин К. С., Ёлкин Д. К., Кошкин С. В. и др. Промышленные испытания карбида кремния в рудовосстановительных электрических печах // Сб. тез. докл. конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск, 2015. С. 200.
7. Кашлев И. М., Ёлкин К. С. Промышленные испытания технологии переработки карбидокремниевых плит алюминиевых электролизеров в производстве кремнистых ферросплавов // Сб. тез. докл. конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск, 2015. С. 242.

СОВРЕМЕННАЯ ПРАКТИКА ВЕДЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

К. С. Ёлкин¹, А. В. Сивцов², Д. К. Ёлкин³, А. И. Карлина⁴

(1 – Восточно-Сибирский научный центр МАНЭБ, г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru;

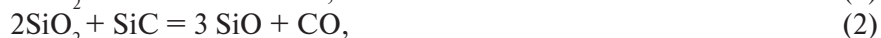
2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru;

3 – РУСАЛ, АО «Кремний», г. Шелехов, Россия, Dmitriy.Elkin@rusal.com;

4 – ФГБОУ ВО ИРНИТУ, г. Иркутск, Россия, karlinat@mail.ru)

Плавку кремния в рудовосстановительных печах ведут непрерывным способом с постоянной загрузкой на поверхность колошника дозированной шихты стехиометрического состава. В дальнейшем шихтовые материалы, заданные в расчетных соотношениях, опускаясь в глубину ванны печи, претерпевают физико-химические превращения с образованием промежуточных и конечных продуктов восстановления, которые периодически выпускают из печи.

Сложность восстановления кремния углеродом связана с тем, что условия осуществления основных и сопутствующих реакций резко отличаются друг от друга: часть из них наиболее интенсивно протекает при высоких температурах, а другая часть – при низких:



Это означает, что описываемые приведенными реакциями процессы могут протекать в различных зонах ванны руднотермической печи, что приводит в ходе восстановления кремния к образованию стабильных конденсированных и газообразных промежуточных продуктов, которые перемещаются в объеме печи навстречу друг другу. А именно: конденсированные вещества по мере нагрева и расходования их в нижних горизонтах ванны под действием силы тяжести опускаются из холодных участков ванны в горячие, а газообразные, наоборот, поступают снизу из горячих участков ванны в верхние, более холодные горизонты печи.

Сложность технологического процесса восстановления кремния связана еще и с тем, что один из его продуктов, монооксид кремния (SiO), газообразный при высоких температурах, конденсируется при ее понижении. Поэтому зафиксировать и обычными химическими (или физическими) методами оценить состав газов, образующихся при высоких температурах нижних горизонтов ванны печи, невозможно. Это создает трудности для экспериментального изучения процесса восстановления кремния. По этой же причине восстановление кремния углеродом всегда сопровождается интенсивным пылеобразованием.

Образование кремния протекает при температурах более 1800 °С и только при высокой концентрации SiO_(г). Разрушение карбида кремния и получение кремния сопровождается выносом SiO из высокотемпературной зоны ванны печи, если он не полностью израсходован, и потерями. Поэтому показатели восстановительной плавки кремния зависят как от полноты использования SiO_(г) в высокотемпературной зоне, так и от полноты улавливания его остатков в низкотемпературной зоне ванны печи [1–3].

Загрузка шихты в печь. Плавку кремния в рудовосстановительных печах ведут непрерывным способом, с постоянной загрузкой на поверхность колошника дозированной шихты. Загрузку шихты на колошник печи осуществляют *по трубоотечкам и с помощью загрузочных машин*. Ее производят равномерно по времени небольшими порциями 2–3 раза в час таким образом, чтобы уровень колошника оставался постоянным. Вокруг каждого электрода поддерживают конус из шихты. Конусное расположение шихты вокруг электродов создает сопротивление выходу газов вдоль электродов и улучшает условия для равномерного выделения газов по всей активной поверхности колошника, предотвращает сужение реакционных зон. Высота конусов должна составлять 400–500 мм.

На первой стадии восстановления кремния образуется его карбид, который в ванне печи находится в различных полиморфных состояниях. Важно получение первичного карбида кремния

кубической сингонии, так как гексагональный карбид более стоек и его взаимодействие с монооксидом кремния с образованием кремния требует более высоких температур, что отрицательно сказывается на результативности процесса получения металла [4]. Важным моментом при ведении плавки кремния и кремнистых ферросплавов является использование полного сечения ванны печи без образования спекшихся участков и полостей под ними.

Вспомогательную функцию для рыхления колошника выполняет вращение ванны печи вокруг вертикальной оси. Возможные варианты вращения ванны: реверсивный или круговой, причем последний вариант предпочтительнее. Круговое вращение придает определенный профиль продуктам плавки на подине ванны, что способствует беспрепятственному выпуску кремния из печи. Но главную функцию по устранению спекшихся участков поверхности колошника играют механизмы для обработки колошника.

Обработка колошника печи. В процессе восстановительной плавки кремния промежуточные продукты восстановления находятся в твердом (SiC) и газообразном (SiO) состоянии [5]. При непрерывном поступлении продуктов восстановления в высокотемпературную зону реакций, где температура выше 1817 °С, карбид кремния расходуется на образование кремния по реакции (3).

Избыточный и неконтролируемый подвод SiO зачастую ведет к снижению показаний восстановительной плавки. При замедлении поступления карбида кремния в высокотемпературную зону ванны избыточная теплота электрических дуг расходуется на перегрев шихты, а часть монооксида кремния в интервале температур 1710–1940 °С диспропорционирует по реакции:



Данная реакция экзотермична, что приводит к дополнительному перегреву колошника. Продукты диспропорционирования (кремний и кремнезем) в рассматриваемом интервале температур находятся, соответственно, в жидком и пластичном (кварцевое стекло) состояниях, что значительно снижает газопроницаемость шихты. Эти процессы протекают на глубине 300–500 мм от поверхности колошника, поэтому газы, которые ранее фильтровались через рыхлую часть шихты, в этом случае стремятся покинуть реакционную зону в наиболее горячих местах (вдоль электродов), что приводит к местным газовыделениям в виде «свищей» и потерям кремния. Кроме того, под спекшимися участками колошника идет взаимодействие двух газовых фаз по реакции



Для предотвращения образования стабильного гексагонального карбида кремния необходимо поступление углерода на поверхность и в более глубокие горизонты ванны печи для улавливания газообразных промежуточных продуктов SiO. Непрерывность массообмена поддерживается периодической обработкой колошника печи, которая состоит в основном в разрушении спекшейся шихты на отдельных участках поверхности ванны.

Для предотвращения потерь кремния одновременно с загрузкой свежей порции шихты на колошник производят обработку колошника с разрушением крупных спекшихся участков. Высокая химическая активность свежей шихты приводит к образованию нестабильных карбидов кремния в результате взаимодействия монооксида кремния. На российских заводах, производящих кремний, обработку колошника ведут пневматическими машинами с периодичностью не реже двух-трех раз в час.

Фирма Dango&Dienental разработала для этих целей гидравлическую загрузочно-шуровочную машину. Обработку колошника проводят путем погружения жерди машины в шихту, что дает возможность перемещать шихту, разбивая при этом и спекшиеся участки. Сначала обрабатывают пространство вокруг электродов, а затем между электродами по направлению к центру печи. Для увеличения активного сечения колошника особое внимание уделяют обработке между электродами и центром печи. В этих местах уровень колошника должен быть значительно ниже, чем у электродов. Машина имеет съемные приспособления (мульды) для загрузки отдельных компонентов шихты в ванну печи в виде корректирующих добавок. Машины представленной фирмы занимают 65–70% рынка этой техники [6].

Вращение ванны печи. Для увеличения активного сечения колошника применяют также механизм вращения ванны печи. Сектор реверсивного вращения печи определяют, исходя из конструктивных особенностей здания печного корпуса и каждой печи. Он должен иметь максимально возможные размеры. Большинство зарубежных производителей применяют круговое вращение ванны.

Фирма «Элкем» разработала и поставила несколько печей с двойным вращением ванн — кольцо Кругскруда. Ванна печи в этом случае делится на две части. Верхнее кольцо высотой $\sim 1/4$ глубины ванны вращается вокруг вертикальной оси с периодичностью 18–24 часа на один оборот. Нижняя часть ванны печи вращается в противоположную сторону с периодичностью 90–120 часов на один оборот. Один из недостатков данной конструкции — износ футеровки в зоне контакта двух частей ванны, периодическое выбивание СО по линии разъема.

Профиль реакционных зон ванны печи. После обработки колошника реакционная зона должна представлять собой раскрытую вверх усеченным конусом (основанием вверх) полость вокруг электрода с нижним диаметром, равным 1,6–1,8 диаметра электрода, верхним диаметром не менее 2,6–2,8 диаметра электрода и с углом между основанием и образующей конуса 30–45°. При своевременной обработке колошника с применением необходимых для этой цели механизмов, способных обработать поверхность на глубину не менее 1000 мм, массообменные процессы протекают по всему сечению колошника, печь работает без спеченной шихты. В этом случае на печи отсутствуют местные газовыделения.

При круговом вращении ванны печи профиль ее сечения имеет несколько иной вид:

- в центре печи небольшая круговая настель высотой $1/4$ глубины ванны (внутренняя стенка желоба);
- под электродами желоб диаметром, близким к размеру реакционной газовой полости;
- у стен футеровки печи небольшая настель, наружные стенки кругового желоба имеют высоту, близкую к $1/4$ глубины ванны.

Практически весь восстановленный кремний скапливается в круговом желобе и беспрепятственно выходит из печи через летку, находящуюся под электродом в месте, оборудованном для его выпуска. Важным для высокопроизводительной работы печи на производстве кремния является соответствие технологических, энергетических и геометрических параметров всей печной установки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24051 мк.

Список литературы

1. Гасик М. И., Гасик М. М. Электротермия кремния. Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2011. 487 с.
2. Куликов И. С. Термодинамика оксидов. Справочник. М.: Металлургия, 536 с.
3. Ёлкин К. С., Зельберг Б. И., Баранцев А. Г., Ёлкин Д. К. и др. Производство кремния. Справочник металлурга. СПб.: МАНЭБ, 2013. 364 с.
4. Ёлкин К. С., Ёлкин Д. К. Исследования физических свойств и реакционной способности переходных фаз углеродистых восстановителей применительно к производству карбида кремния // Совершенствование технологии и оборудования в производстве кремния и кремнистых ферросплавов: сб. статей. Красноярск, 2012. С. 16–18.
5. Рожихина И. Д., Нохрина О. И. Основы теории и технологии производства ферросплавов. Новокузнецк: СибГИУ, 2017. 356 с.
6. Черных А. Е., Зельберг Б. И. и др. Производство кремния. СПб.: МАНЭБ, 2004. С. 448–449.

Раздел 5

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ РМ И РЗМ

НОВЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ

У. А. Кологрива, А. И. Волков

*(Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И. П. Бардина,
г. Москва, Россия, ufowka@mail.ru)*

Гидрометаллургическое производство пентаоксида ванадия характеризуется большим количеством образующихся твердых отходов – отвальные шламы, осадки нейтрализации сливных вод [1–3]. Отвальные шламы образуются после выщелачивания ванадия из обожженной шихты (ванадиевый шлак с известняком) и 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 [4]. Переработка шламов позволит получить дополнительную ванадиевую продукцию, а также снизить экологическую нагрузку, связанную с хранением данных отходов.

Цель работы – проведение исследований по переработке ванадийсодержащих шламов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия с получением ванадиевого концентрата.

Для испытаний использовали пробу ванадиевого шлама производства «ЕВРАЗ Ванадий Тула» следующего химического состава, масс. %: 3,4 V_2O_5 ; 15,4 CaO ; 31,8 Fe_2O_3 ; 7,4 SiO_2 ; 6,2 TiO_2 ; 4,8 MnO ; 0,5 MgO ; 1,4 Al_2O_3 ; 3,1 Cr_2O_3 ; 10,3 S.

Окислительный обжиг шлама повышает степень перевода ванадия в жидкую фазу при последующем сернокислотном выщелачивании [5]. Исследовано влияние реакционных добавок при обжиге ванадиевого шлама на извлечение ванадия в раствор. Для этого анализировали обожженный материал на наличие кислоторастворимой формы $V_2O_5(V_2O_{5к.р})$ с помощью титриметрического метода анализа. Обжиг проводили в муфельной печи при температурах 600–1000 °С в течение 4 ч. Как видно из таблицы, оптимальные условия для обжига шлама – температура 1000 °С с добавлением 5% (от массы шлама) $CaCO_3$.

Таблица

Содержание $V_2O_{5к.р}$ в обожженном шламе, масс. %

Температура обжига, °С	Реакционная добавка				
	Без добавки	$CaCO_3$		Na_2CO_3	
		5% от массы шлама	10% от массы шлама	5% от массы шлама	10% от массы шлама
600	1,56	1,44	1,63	1,43	1,27
700	1,84	1,72	1,79	1,72	1,98
800	2,39	2,12	1,98	2,19	2,51
900	2,87	2,16	2,70	2,36	2,07
1000	2,79	3,03	2,58	1,96	2,46

Примечание. $V_2O_{5к.р}$ исходного шлама 1,14 масс. %.

Проведены исследования по противоточному сернокислотному выщелачиванию ванадийсодержащих шламов с целью получения концентрированного по ванадию раствора (~10 г/дм³ V_2O_5). Выщелачивание и фильтрацию проводили в стеклянном нутч-фильтре (DIEHM, Германия) объемом 5 дм³. Условия выщелачивания: Т:Ж = 1:2,5; концентрация раствора H_2SO_4 6%; продолжительность выщелачивания на каждой стадии 1 ч; промывка водой на фильтре при Т:Ж = 1:0,5. Промывные воды и фильтрат не смешивали. Технологическая схема показана на рисунке.

Ванадиевый концентрат получен путем гидролиза конечного раствора с добавкой MgO при температуре 95–98 °С и рН = 1,4–1,6. Прокаленный при температуре 500–550 °С концентрат имел следующий химический состав, масс. %: 71,2 V_2O_5 ; 14,6 Fe; 0,2 Al_2O_3 ; 0,7 CaO ; 0,03 S. Полученный концентрат может быть использован для дальнейшей переработки с получением ванадиевых сплавов [3, 5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24074-мк.

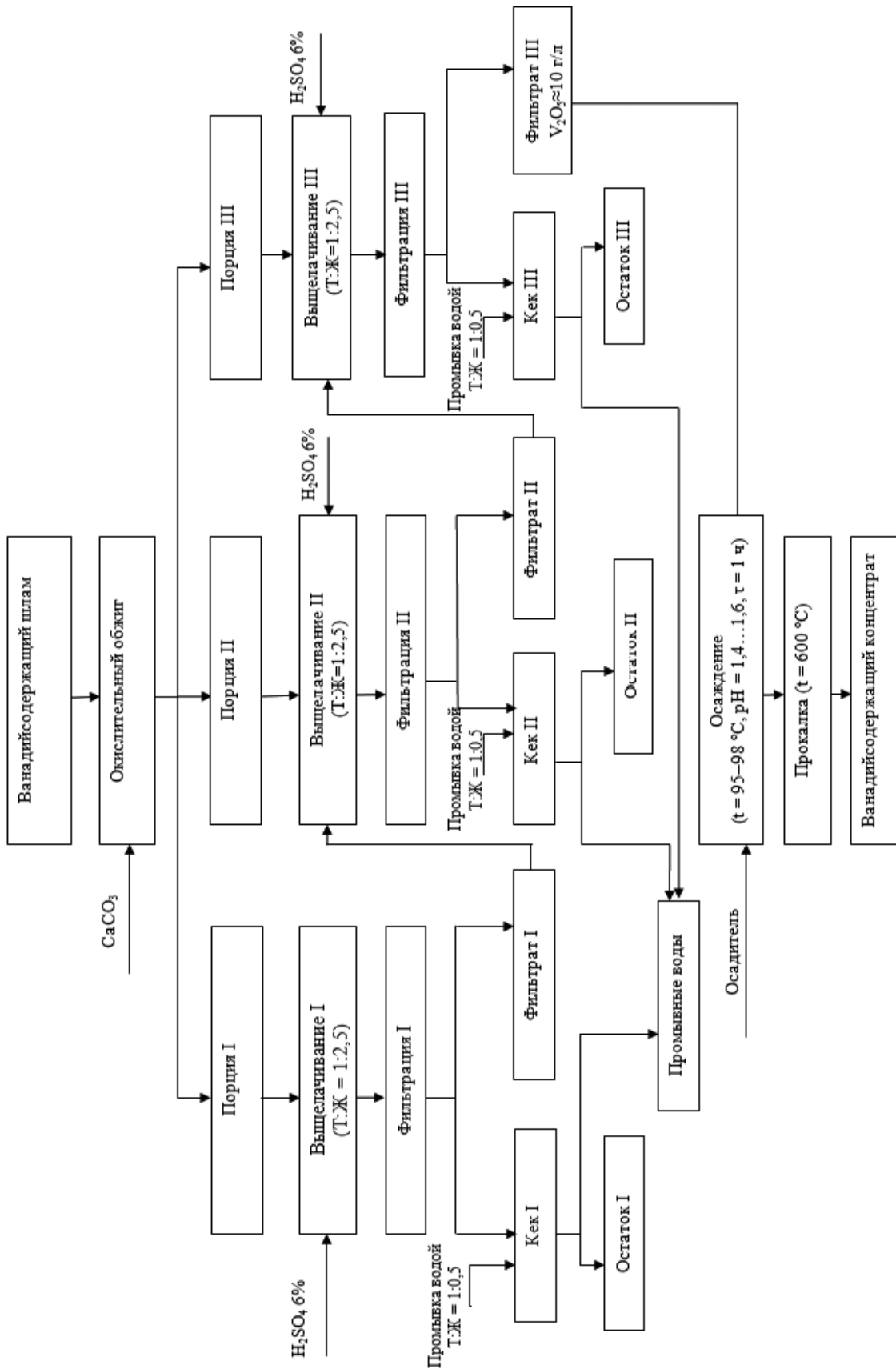


Рис. Схема противоточного выщелачивания ванадийсодержащего шлама

Список литературы

1. Мизин В. Г., Рабинович Е. М., Сирина Т. П. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 416 с.
2. Зайко В. П., Жучков В. И., Леонтьев Л. И. и др. Технология ванадийсодержащих ферросплавов. М.: Академкнига, 2004. 515 с.
3. 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.
4. 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.
5. Кологриева У. А., Серегин А. Н., Почтарев А. Н. Разработка сернокислотной технологии переработки шламов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2015. № 4. С. 63–67.

УДК 661.888.1

РАЗРАБОТКА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КОМПЛЕКСНОГО ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

У. А. Кологриева, А. И. Волков

(Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И. П. Бардина, г. Москва, Россия, ufowka@mail.ru)

Россия имеет богатую минерально-сырьевую базу титаномагнетитов, содержащих ванадий: Качканарская группа месторождений – Качканарское, Гусевогорское, Висимское, Первоуральское и др.; Кусинская группа месторождений – Северо-Кусинское, Южно-Кусинское, Чернореченское, Медведёвское, Копанское, Ивановское; Суроямское, Гаром-Джугдарское, Волковское месторождения [1]. В настоящее время для получения ванадия перерабатываются только ванадийсодержащие титаномагнетиты Гусевогорского месторождения.

Все титаномагнетитовые руды являются комплексными и требуют комбинированных схем обогащения. Освоение большинства месторождений титаномагнетитовых руд затруднено в связи с отсутствием эффективных технологий их переработки. Руды Волковского месторождения перерабатываются на обогатительной фабрике ОАО «Святогор» (ООО «УГМК-Холдинг») с получением медного и железного концентратов [2]. Железный концентрат содержит ~1,35% V_2O_5 (таблица 1), поэтому его можно рассматривать как альтернативное сырьё для получения ванадия.

Таблица 1

Химический состав железного концентрата, масс. %

Al_2O_3	CaO	Fe	MgO	Mn	Na_2O	P_2O_5	S	SiO_2	TiO_2	V_2O_5	Zn	Влага	ППП (1050 °C)
3,76	1,87	56,2	1,85	0,38	0,05	0,195	0,16	5,22	5,66	1,35	0,52	0,06	-1,36

Цель работы – проведение исследований по переработке железного концентрата Волковского месторождения с извлечением ванадия.

Проведены исследования водного выщелачивания железного концентрата. Как известно, обжиг ванадийсодержащих шихт позволяет повысить степень перевода ванадия в жидкую фазу при последующем выщелачивании [3]. Обоженную шихту для определения вскрытия водой анализировали на наличие водорастворимой формы V_2O_5 методом окислительно-восстановительного титрования. Для этого к измельченному обожженному материалу массой 20 г в лабораторном стакане добавляли 200 см³ горячей воды. Раствор перемешивали с помощью верхнепри-

водной мешалки в течение 30 минут при нагреве до 80 °С. После этого раствор отфильтровывали в колбу Бунзена через воронку Бюхнера под вакуумом, осадок промывали водой объемом 50 см³.

Пробу железного концентрата обжигали в муфельной печи при температуре 1150 °С в течение 4 ч с реакционными добавками (таблица 2). В обожженной шихте с добавкой 10% Na₂CO₃ получены наибольшие значения водорастворимого V₂O₅, поэтому для дальнейшей переработки использовали обожженный концентрат с содой, взятой в количестве 10% от массы концентрата.

Таблица 2

Результаты испытаний обжига железного концентрата

№ опыта	Масса образца, г	Реакционная добавка, г		V ₂ O ₅ в. р., %
		Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	
1	50	1,5	—	0,20
2	50	3	—	0,35
3	50	5	—	0,89
4	50	2,5	3,4	0,57
5	50	1,72	2,32	0,36
6	50	—	2,3	0,009
7	50	—	4,64	0,25
8	50	0,86	1,16	0,095

Для получения наиболее концентрированных по ванадию растворов проводили опыты по противоточному выщелачиванию обожженной шихты. Выщелачивание проводили в стеклянном нутч-филт্রে с рубашкой (ДИЕНМ) объемом 5 дм³ при Т:Ж = 1:2 с подогревом с помощью термостата (оставить, как в первоначальном варианте, т. к. рабочая жидкость из термостата поступает в «рубашку» и нагревает раствор) до температуры 80 °С и перемешиванием мешалкой пропеллерного типа в течение 1 ч. Фильтрат после водного выщелачивания на первой стадии использовали для выщелачивания новой порции шихты на второй стадии. Фильтрат после второй стадии — на третьей и так далее, пока конечный раствор не достигал концентрации по V₂O₅ около 10 г/л. Данную концентрацию удалось получить в три стадии. На первой стадии после фильтрации кек выщелачивания промывали 6%-ным раствором H₂SO₄ (Т:Ж = 1:1), на второй и третьей — промывным кислым раствором, оставшимся после предыдущей стадии. Далее конечный фильтрат объединяли с кислым раствором после третьей стадии выщелачивания, нагревали до температуры 95–98 °С и доводили до pH~1,6 добавкой концентрированной H₂SO₄. Гидролиз полученного раствора проводили при постоянном перемешивании и температуре 95–98 °С в течение 1 ч. После фильтрации, промывки и прокалки полученного осадка получен концентрат следующего химического состава, масс. %: 91,6 V₂O₅; 0,49 Fe; 0,07 Al₂O₃; 0,25 CaO; 5,93 Na₂O; 0,11 P₂O₅. Разработанная технологическая схема противоточного водного выщелачивания железного концентрата приведена на рисунке. Полученный концентрат пригоден для дальнейшей переработки [4, 5] с получением известных марок феррованадия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24074-мк.

Список литературы

1. Зайко В. П., Жучков В. И., Леонтьев Л. И. и др. Технология ванадийсодержащих ферросплавов. М.: Академкнига, 2004. 515 с.
2. Основные показатели ОАО «Святогор» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.svg.ru> (дата обращения: 17.03.2019).
3. Ватолин Н. А., Молева Н. Г., Волкова П. И., Сапожникова Т. В. Окисление ванадиевых шлаков. М.: Наука, 1978. 153 с.
4. 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.
5. Кологриева У. А., Серегин А. Н., Почтарев А. Н. Разработка сернокислотной технологии переработки шламов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2015. № 4. С. 63–67.

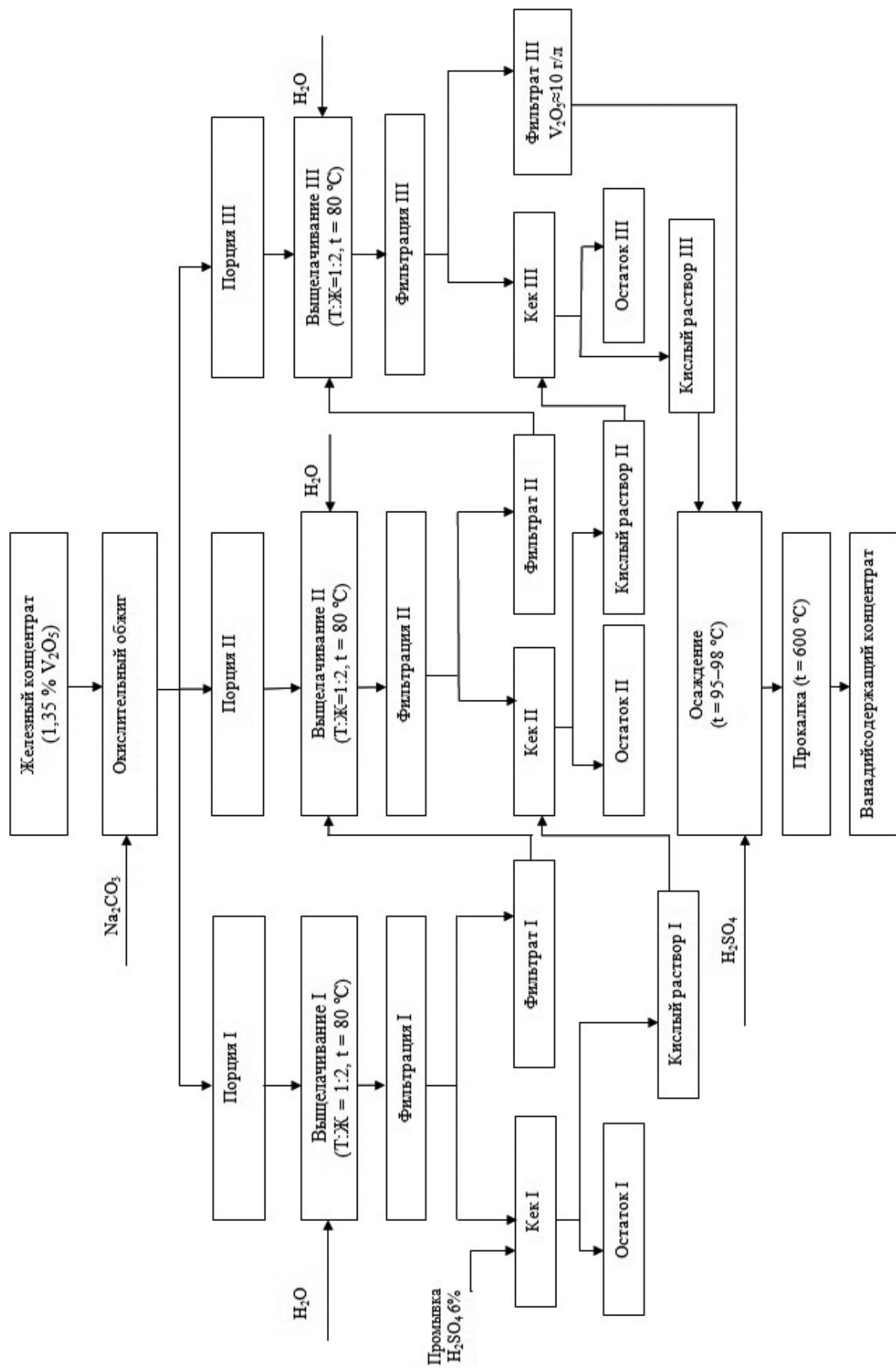


Рис. Технологическая схема противоточного водного выщелачивания железного концентрата

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ДИСПРОЗИЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$

А. В. Новоселова^{1,2}, В. В. Смоленский^{1,2}, А. Л. Бове^{1,2}, В. А. Волкович², А. Б. Иванов²

(1 – Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

г. Екатеринбург, Россия, alena_novoselova@list.ru;

2 – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,

г. Екатеринбург, Россия, v.a.volkovich@urfu.ru)

В настоящее время редкоземельные металлы (РЗМ) применяют в различных областях науки и техники, поскольку они обладают рядом уникальных физических и химических свойств. Так, в черной и цветной металлургии РЗМ используют в качестве легирующих добавок и раскислителей, для получения сплавов с заданными свойствами. В силикатной промышленности их применяют при изготовлении полирующих порошков, оптических стекол, высокоогнеупорных материалов и керамики с различными свойствами. В радиотехнике и электронике они востребованы для изготовления комплектующих и в качестве геттеров и люминофоров, в нефтехимической промышленности – как катализаторы и др.

В природе РЗМ встречаются в месторождениях магматического происхождения. Также одним из источников РЗМ является отработавшее ядерное топливо.

Из-за высокой химической прочности соединений лантаноидов невозможно получение чистых металлов или их сплавов из водных растворов, поэтому их производят методами металлотермии и электролизом расплавленных сред. При металлотермическом восстановлении в качестве металла-восстановителя чаще всего используют кальций. При этом получаемый металл загрязнен металлом-восстановителем, и для его удаления из конечного продукта применяют вакуумную плавку. Электролиз, как правило, используют для получения легкоплавких РЗМ, мишметалла и сплавов РЗМ с легкоплавкими металлами. Основное преимущество электролитического метода заключается в отсутствии затрат на восстановитель и возможности организации непрерывного процесса.

В промышленности основным исходным сырьем для получения РЗМ являются их галогениды и, в частности, хлориды. В качестве соли-растворителя используют, как правило, негигроскопичные хлориды щелочных металлов, имеющие невысокие температуры плавления и незначительную летучесть при рабочих температурах.

Для разработки и совершенствования технологических операций электролитического получения и рафинирования РЗМ, пирохимических методов переработки отработавшего ядерного топлива необходимо иметь всесторонние сведения о физико-химических свойствах солевых расплавов, содержащих редкоземельные элементы, в частности электрохимические и термодинамические характеристики.

Циклические вольтамперограммы расплава $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{DyCl}_3$, полученные на молибденовом инертном электроде, представлены на рисунке. В исследуемом «электрохимическом окне» фиксируется только один катодный пик тока и соответствующий ему анодный пик тока относительно хлорного электрода сравнения. Установлено, что потенциал катодного пика тока смещается в область более электроотрицательных значений с увеличением скорости сканирования, а катодный ток пика прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации во всем исследуемом диапазоне потенциалов.

Для определения числа электронов, принимающих участие в электродной реакции восстановления ионов в хлоридных расплавах разного катионного состава, использовали метод квадратно-волновой вольтамперометрии. Число электронов электродной реакции рассчитывали, измеряя ширину полувысоты пика восстановления в области изменения частоты 6–22 Гц по уравнению:

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad (1)$$

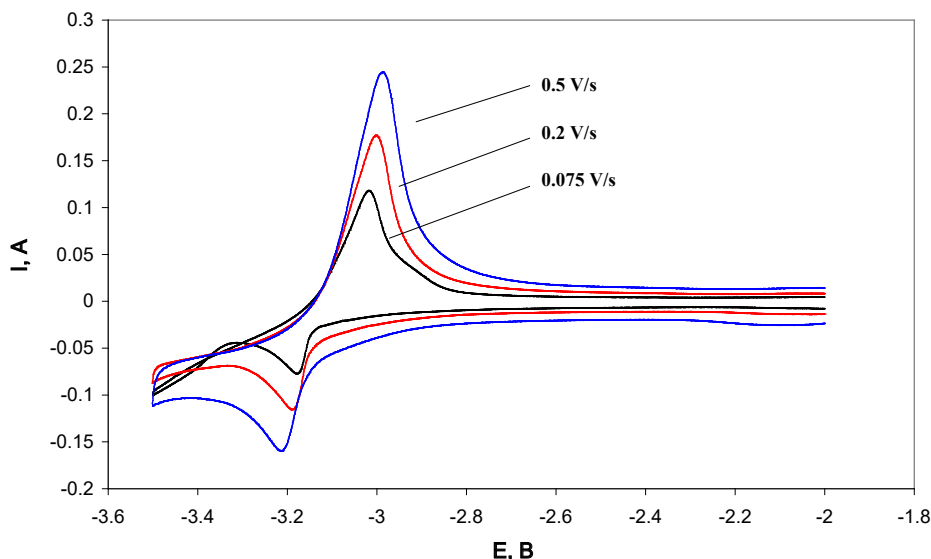


Рис. Циклические вольтамперограммы расплава $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{DyCl}_3$, зарегистрированные при температуре 773 К на молибденовом инертном электроде при разных скоростях сканирования и концентрации DyCl_3 , равной $4,1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг

В области частот 8–20 Гц наблюдается линейная зависимость между пиком тока и корнем квадратным от частоты. Рассчитанное число электронов для реакции восстановления ионов DyCl_6^{3-} до металла было близко к трем: $n = 2,96 \pm 0,07$.

Согласно теории циклической вольтамперометрии, процесс катодного восстановления ионов DyCl_6^{3-} до металла протекает необратимо, в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда:



Степень необратимости электродной реакции рассчитывали по уравнению:

$$E_p - E_{p/2} = -1,857 \frac{RT}{\alpha n F} \quad (3)$$

Кинетические параметры реакции катодного восстановления ионов DyCl_6^{3-} приведены в таблице. Анализ полученных данных указывает на закономерное уменьшение значения α с увеличением скорости сканирования.

Таблица

Кинетические параметры электровосстановления ионов DyCl_6^{3-} до металла в расплавленной эвтектике $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ на молибденовом инертном электроде при 723 К

v , В/с	$-E_p$, В	$-E_{p/2}$, В	αn	α
0,075	3,181	3,140	2,85	0,95
0,1	3,186	3,143	2,72	0,91
0,2	3,192	3,147	2,60	0,87
0,3	3,209	3,161	2,44	0,81
0,5	3,218	3,168	2,34	0,78

Электроосаждение металлического диспрозия проводили в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ в интервале температур 723–843 К в гальваностатическом режиме. Масса катодных осадков составляла 1–2 г, концентрация ионов Dy(III) в электролите – 5,5–9,5 масс.%. Ток электролиза варьировали в диапазоне от 50 до 100 мА.

Таким образом, в результате проведенных исследований был установлен механизм реакции катодного восстановления ионов до металла и определены условия его получения в компактном виде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.

АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТАНТАЛИТА И КАССИТЕРИТА

*Р. И. Гуляева, Л. Ю. Удоева, С. В. Сергеева, С. А. Петрова, К. В. Пикулин
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, gulroza@mail.ru)*

Танталит является важным промышленным минералом для получения тантала и ниобия. Одним из сопутствующих танталиту минералов является касситерит. Имеющиеся в настоящее время технологии переработки танталит-колумбитовых концентратов сопряжены с использованием сложных пирогидрометаллургических переделов, включающих использование агрессивных кислот (плавиковой, соляной и др.) и реагентов [1]. Из соединений высокой чистоты (оксидов, хлоридов и фтористых солей) тантал получают методами карботермии, металлотермии и др. Аллюминотермический процесс обладает рядом преимуществ, благодаря своей экзотермичности и простоте аппаратного оформления. Однако применительно к рудным и сопутствующим минералам этот процесс недостаточно изучен.

Целью работы явилось изучение фазообразования при аллюминотермическом восстановлении металлов из природных образцов танталита и касситерита.

В работе были использованы природные образцы минералов, составы которых приведены в таблице 1. В танталите, наряду с приведенными элементами, в следовых (<0,1%) количествах выявлены S, P, Na, K и др., а в касситерите – Al (0,72%), Mo (0,16%) и S (0,03%). В опытах применены измельченные минералы с крупностью частиц менее 0,1 мм. В качестве восстановителя выбран порошковый алюминий марки ПА4, содержащий не менее 98% Al; 0,35% Fe и 0,40% Si, крупность частиц которого составила менее 0,14 мм.

Таблица 1

Состав образцов танталита и касситерита, масс. %

Минерал	Nb	Ta	Fe	Mn	Sn	Cu	Mg	Ni	Ti	Zr	Si
Танталит	23,61	37,82	0,09	12,38	0,36	0,38	0,63	0,44	0,08	0,20	0,06
Касситерит	0,01	0,02	1,90	0,02	60,0	0,02	0,04	0,01	–	–	2,0

Фазовый состав и кристаллическую структуру минералов определяли по данным рентгеновской дифракции (РФА), полученным на дифрактометре D8 ADVANCE с полнопрофильным анализом дифрактограмм по методу Ритвельда. Согласно рентгеноструктурному анализу, образец танталита, представленный одной фазой – твердым раствором танталата марганца $Mn(Nb_{0,56}Ta_{0,44})_2O_6$ (рис. 1), соответствовал орторомбической кристаллической структуре с пространственной группой *Pbcn* (60) и параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ), приведенными в таблице 2. По данным РФА выявлено присутствие в образце касситерита около 75% $Sn_{0,9}O_2$, 16% SiO_2 и 9% $FeCO_3$ (рис. 1). Для касситерита $Sn_{0,9}O_2$ значения ПЭЯ тетрагональной сингонии пространственной группы *P4(2)/mnm* приведены в таблице 2.

Микроструктура и элементный состав фаз определены методом рентгеновского спектрально-го микроанализа (РСМА) на электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU, оборудованном рентгеновским анализатором Oxford Instruments INCA Energy 350 X-max 80. Результаты РСМА танталита показали, что монолитный образец отвечает составу $Mn_{0,94}(Nb_{0,495}Ta_{0,505})_{2,14}O_6$ и имеет редкие прожилки кварца и алюмосиликата. Атомное соотношение Nb/Ta в танталите близко к единице. Некоторые мелкие включения и прожилки в нем заполнены каменным углем, содержащим около до 6,6% Nb и 14,3% Ta. По данным РСМА в образце касситерита, кроме основного минерала, выявлены включения сидерита, кварца, флюорита, каолина и небольшие включения сульфидных минералов – пирротина и борнита.

Термодинамическое моделирование (ТДМ) процесса аллюминотермического восстановления металлов выполнено с использованием программного комплекса HSC 6.12 Chemistry (Outotec Oy). При расчетах танталит представлен как сумма соединений $MnNb_2O_6$ и $MnTa_2O_6$. Отсутствующие

термодинамические величины соединений получены как расчетными, так и экспериментальными методами [4]. Количество алюминия в рабочем теле взято в соответствии со стехиометрией реакций, предполагающих полное восстановление оксидов до металлов. Результаты расчетов показали (рис. 2), что в интервале температур 500–3000 °С в системе танталит – алюминий при их мольном отношении 1/4 образуется сплав (масс. %) из 50 Ta, 33 Nb и 17 Mn. В области температур до ~1500 °С доля тантала в сплаве возрастает за счет образования Ta_2Al и перехода части марганца в оксидную фазу в виде алюмината $MnO \cdot Al_2O_3$. В интервале более высоких температур наблюдается частичное протекание обратных реакций, и в шлаковой фазе образуются оксиды тантала и ниобия.

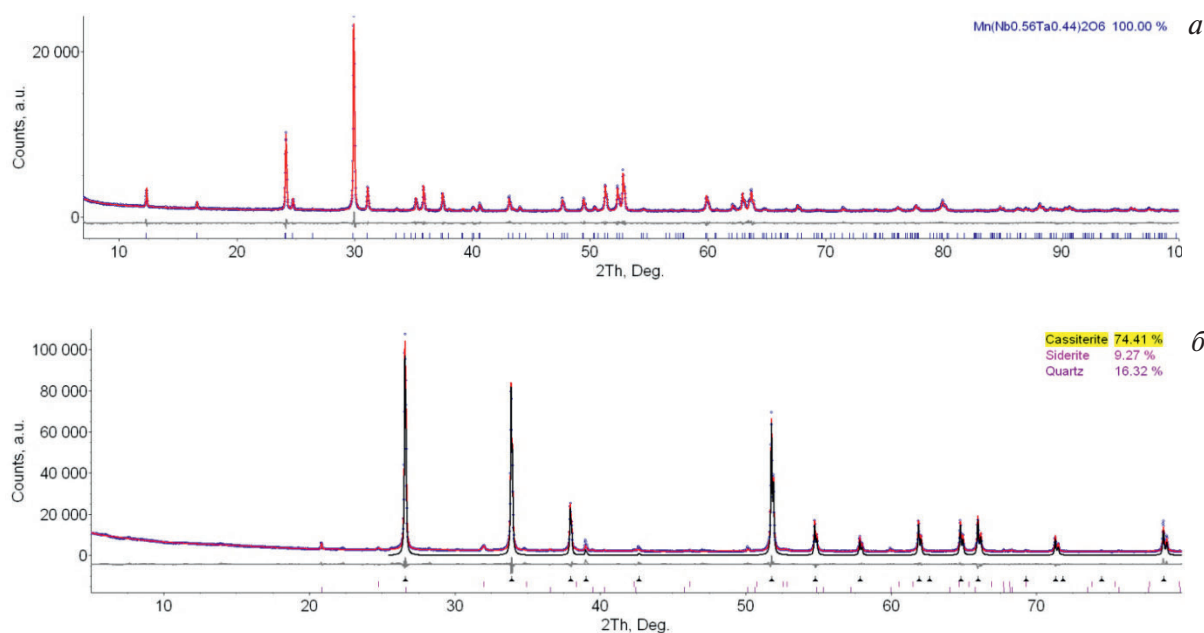


Рис. 1. Дифрактограммы, расчетные спектры, разностные кривые и штрих-диаграммы образцов танталита (а) и касситерита (б)

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки танталита и касситерита

Минерал	SG	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³	Карточка PDF2
Танталит	<i>Pbcn</i>	1.44066(3)	0.57563(1)	0.51029(1)	0.423166(13)	01-070-0171
Касситерит	<i>P4(2)/mnm</i>	0.47366(1)	-	0.31850(1)	0.071457(1)	01-070-4176

Для оценки возможности осуществления внепечного алюминотермического восстановления металлов из танталита проведен расчет теплового баланса с использованием функций HSC 6.12. Установлена температура продуктов взаимодействия, характеризующая «термичность» реакционной смеси, которая может достигать 2054 °С (без учета тепловых потерь), что недостаточно для отделения сплава, учитывая высокие температуры плавления полученных материалов.

Расчет равновесного состава продуктов алюминотермического восстановления касситерита выполнен с учетом состава минеральной пробы, масс. %: 75 SnO₂, 16 SiO₂ и 9 FeCO₃. При стехиометрическом расходе восстановителя (на 100 кг минерала 27 кг алюминия) в рассмотренном интервале температур образуется оловянный сплав, содержащий примеси железа (6,0%) и кремния (6,8%) (рис. 3). Оксидная фаза состоит из Al₂O₃ и алюмосиликата Al₂O₃·SiO₂, доля которого меняется от 20 до 90% в области высоких температур (>2000 °С). Выше 1500 °С часть восстановленного олова испаряется, давление его паров достигает максимума при 2700 °С.

Из расчета теплового баланса следует, что процесс алюминотермического восстановления металлов из касситерита можно осуществить в условиях внепечной плавки, в результате взаимодействия система может «разогреться» до 2515–2540 °С (также без учета тепловых потерь), что заметно превышает температуры плавления образующихся продуктов.

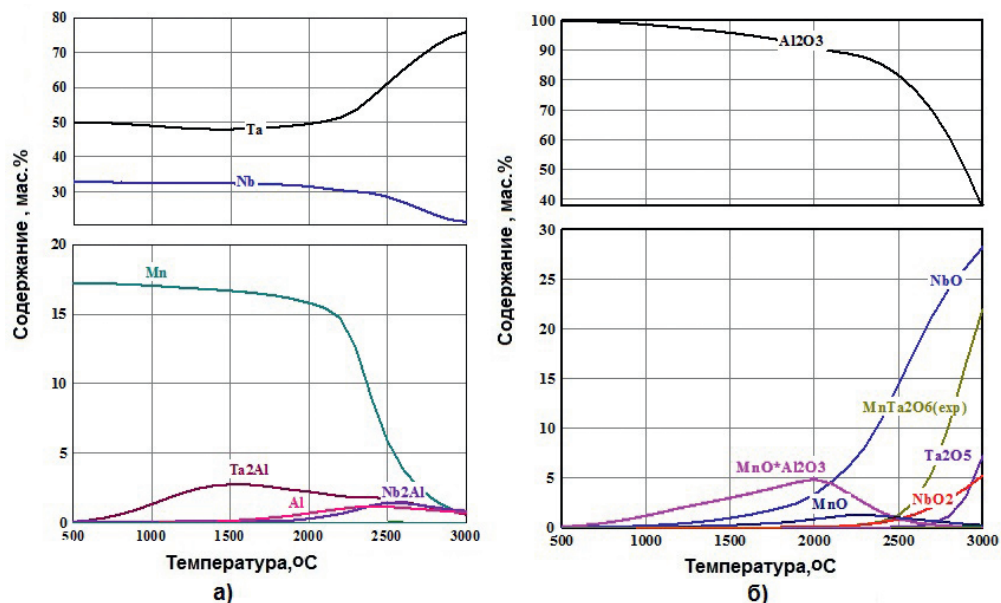


Рис. 2. Равновесный состав продуктов алуминотермического восстановления танталита: металлическая (а) и оксидная фазы (б)

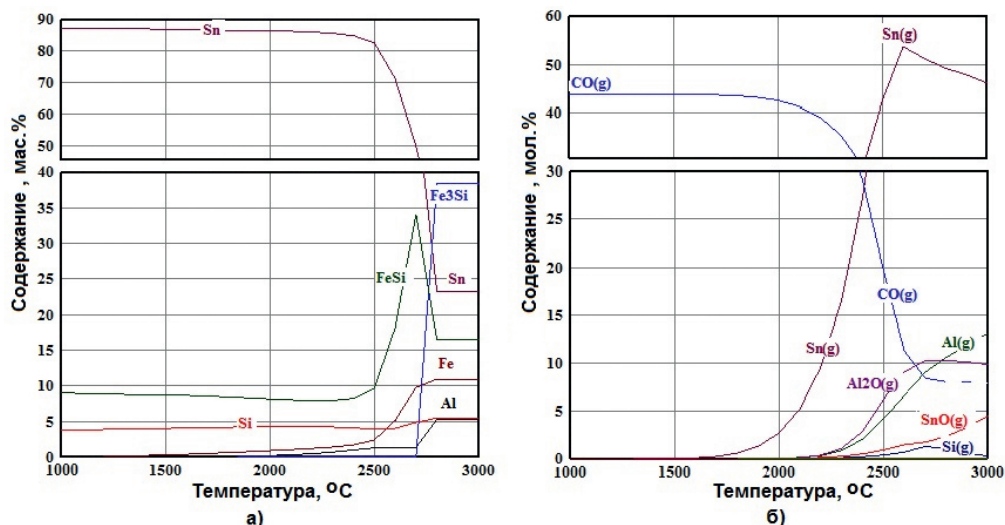


Рис. 3. Равновесный состав продуктов алуминотермического восстановления касситерита: металлическая (а) и газообразная фазы (б)

Экспериментальное изучение процесса алуминотермического восстановления металлов проведено методом совмещенного термогравиметрического анализа (ТГ) и сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе Netzsch STA 449F3 Jupiter. Нагрев тщательно перемешанных смесей порошков танталита и алюминия вели со скоростью 20 °С/мин до 1450 °С, а смеси касситерита с алюминием – до 1250 °С в токе (40 см³/мин) аргона высокой чистоты (99,998% Ar). Фазовый состав продуктов реакции контролировали методом рентгеновской дифракции.

По данным термоанализа (рис. 4) при нагреве смеси танталита с алюминием (при мольном отношении 1/4) на линии ДСК кроме эндотермического эффекта плавления алюминия (651/662 °С) наблюдали три совмещенных экзотермических эффекта с максимумами при 1027, 1333 и 1395 °С, обусловленные восстановлением оксидных составляющих танталита. При охлаждении смеси на линии ДСК выявлен лишь небольшой эффект при 1410/1388 °С, связанный, по-видимому, с кристаллизацией образовавшихся фаз. Согласно результатам РФА, при нагреве реакционной смеси с мольным отношением танталит/алюминий, равным 0,125, до 1450 °С происходит восстановление металлов с образованием Al₂O₃ и интерметаллидов Nb_{0,84}Al_{0,16}, MnAl₆, Ta₇Mn₆ и NbMnAl. Промежуточными продуктами взаимодействия являются оксиды NbO_{0,7}, Mn_{1,4}TaO_{4,2} и Mn_{0,55}Ta_{0,45}O_{1,7}, установленные в работах [5, 6].

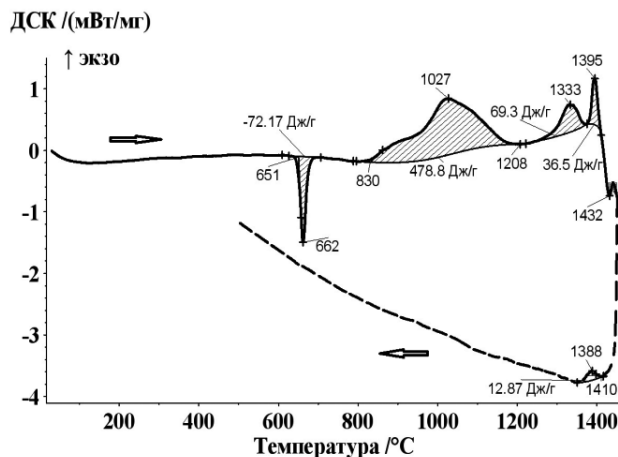


Рис. 4. ДСК кривые нагрева и охлаждения (20 °С/мин) смесей с мольным соотношением танталит/алюминий, равным 1/4, в потоке аргона

Нагрев смеси касситерита с алюминием, количество которого взято из расчета на полное восстановление металлов, сопровождается (рис. 5) эндотермическими эффектами разложения (370/466 °С) имеющегося в образце минерала сидерита и плавления алюминия (650/660 °С). Изменение массы при нагреве до 520 °С, составившее 1,72% от исходной навески, связано с разложением сидерита и летучих компонентов образца. Начиная с 1028 °С, на линии ДСК проявился экзотермический эффект с выраженным максимумом при 1087 °С, свидетельствующий о протекании процесса восстановления. Незначительный эффект при охлаждении на линии ДСК при 531/537 °С обусловлен кристаллизацией образовавшегося твердого раствора Sn-Al. Последующий нагрев до 1250 °С и охлаждение образца не привели к изменению его массы. Увеличение содержания алюминия в смеси с касситеритом до 30,2% практически не влияет на температуры процесса восстановления. Результаты РФА продуктов нагрева касситерита с алюминием (табл. 4) свидетельствуют о полном восстановлении олова, вне зависимости от количества введенного алюминия.

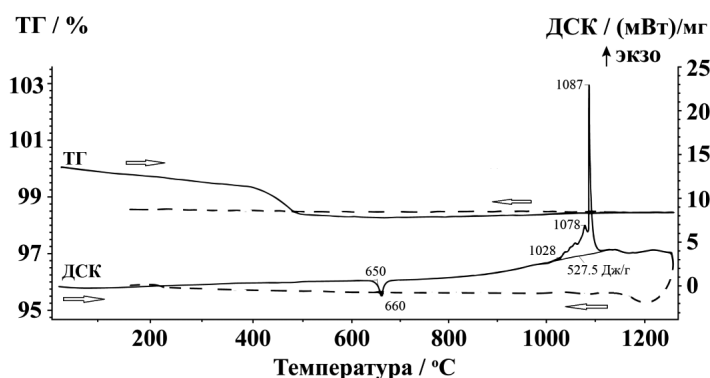


Рис. 5. ДСК кривые при нагреве и охлаждении (20 °С/мин) смеси касситерита с алюминием (22,4% Al) в потоке аргона

Таблица 4

Режимы измерений и фазовый состав продуктов неизотермического нагрева (20 °С/мин) смесей касситерита с алюминием

Содержание алюминия, %	$t_{\text{макс.}}$, °С	$t_{\text{охл.}}$, °С	Фазовый состав продуктов (содержание, масс. %)
22,4	1250	150	Sn(64), Al ₂ O ₃ (32), SiO ₂ (2), Al(1,4), Si(0,6)
30,2	1250	150	Sn(60), Al ₂ O ₃ (28), SiO ₂ (1), Al(11), Si(0,7)

Таким образом, алюминотермическое восстановление металлов из природного манганотанталита протекает стадийно с образованием интерметаллидов и промежуточных оксидов переменного состава. Алюминотермическое восстановление олова из природного касситерита осуше-

ствимо при нагреве смесей до 1100 °С. Полученные результаты могут быть использованы для теоретического обоснования процессов переработки редкометалльного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-24051_мк) с использованием оборудования ЦКП «Урал-М» Имет УрО РАН.

Список литературы

1. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г. *Металлургия редких металлов*. М.: Metallurgia, 1991. 432 с.
2. Ercit T. S., Wise M. A., Cerny P. Compositional and structural systematics of the columbite group // *Am. Mineral.* 1995. V. 80. P. 613–619.
3. Tarantino S. C., Zema M. Mixing and ordering behavior in manganocolumbite-ferrocolumbite solid solution: A single-crystal X-ray diffraction study // *Am. Mineral.* 2005. V. 90. P. 1291–1299.
4. Mansurova A. N., Gulyaeva R. I., Chumarev V. M., Mar»evich V. P. Thermochemical properties of $MnNb_2O_6$ // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 101. P. 45–47.
5. Turnock A. C. Mn-Ta oxides: phase relations at 1200°C // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1966. V. 49. P. 382–384.
6. Esmailzadeh S., Grins J., Larsson A.-K. An Electron and X-Ray Powder Diffraction Study of the Defect Fluorite Structure of $Mn_{0.6}Ta_{0.4}O_{1.65}$ // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 145. P. 37–49.

УДК 669.294.48

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЮМИНОТЕРМИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ Та-W КЕКОВ

Л. Ю. Удоева, В. М. Чумарев, Л. И. Галкова, С. Н. Тюшняков
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, lyuud@yandex.ru)

По величине промышленных запасов тантала наша страна является мировым лидером. Из 22 учтенных Госбалансом танталовых месторождений освоены и обрабатываются только два — Орловское и Этыкинское. Остальные находятся в состоянии подготовки или отнесены к объектам освоения второй очереди из-за низких геолого-экономических показателей [1]. Проблемы дефицита источников редких металлов, в частности тантала, решаются вовлечением в переработку вторичного сырья. По форме нахождения тантала его можно подразделить на металлические отходы (лом тантала и его сплавов, отработанные и бракованные конденсаторы, твердые и жаропрочные сплавы и т. п.) и техногенные — от переработки рудных концентратов, в которых тантал является попутным компонентом и находится в виде оксидных соединений. Для регенерации тантала из первой группы вторичного сырья, обеспечивающей до 10% его мировой потребности, используют прямой электронно-лучевой переплав, анодное окисление в растворах органических соединений или солей либо хлорирование [2, 3]. Для другой группы отходов — Та-Sn шлаков, отвальных шламов и кеков вскрытия вольфрамитовых и шеелитовых концентратов — предложены технологические схемы, основанные на гидро- и пирометаллургических процессах, а также их комбинации [4, 5].

Особого подхода требует извлечение тантала и других редких тугоплавких элементов из смешанного оксидно-металлического сырья, образующегося, например, после извлечения рения из отходов жаропрочных сплавов [6, 7]. Ранее [8] при исследовании вещественного состава такого рода твердых остатков (Та-W кеков) было установлено, что ценные компоненты распределены по различным фазовым составляющим: металлическим, карбидным и оксидным. Так, тантал и вольфрам находятся в виде оксидов (Ta_2O_5 , TaO_2 , WO_3) и карбидов (Ta, W, Ti)C, а цирконий — диоксида ZrO_2 , интерметаллида $ZrAl_3$ и в составе керамики переменного состава $Zr_xAl_{1-x}O_{1.6}$ ($0,25 < x < 0,3$). Кроме редких, в кеках присутствуют и цветные металлы — остатки неразложившегося жаропрочного сплава на основе $Cr_{0.4}Ni_{0.6}$ с включениями Co, Fe и W. Выявленное многообразие форм нахождения ценных компонентов осложняет выбор способов вскрытия Та-W кека

и разработки технологии его переработки в целом: перевод всех компонентов в оксидную форму либо восстановление с получением металлоконцентрата и шлака.

С учетом особенности состава Ta-W кека на представительной пробе (масс. %: 11,6 Ta; 11,4 W; 5,8 Zr; 4,0 Mo; 1,9 Ti; 2,1 Cr; 2,3 Ni; 1,2 Co; 1,7 Fe; 15,6 Al; 1,3 Si) протестирована «окислительная» схема, близкая к действующей технологии переработки вольфрамовых отходов [2]. Она включает (рис. 1) сушку исходного материала, окислительное спекание или сплавление с Na_2CO_3 и NaNO_3 , водно-щелочное выщелачивание спека, осаждение вольфрамата кальция из раствора выщелачивания и выделение щелочного кека – фактически искусственного концентрата на основе NaTaO_3 . Для переработки последнего опробован вариант осаждения фтортанталата калия (K_2TaF_7), пригодного для производства пентаоксида и металлического тантала.

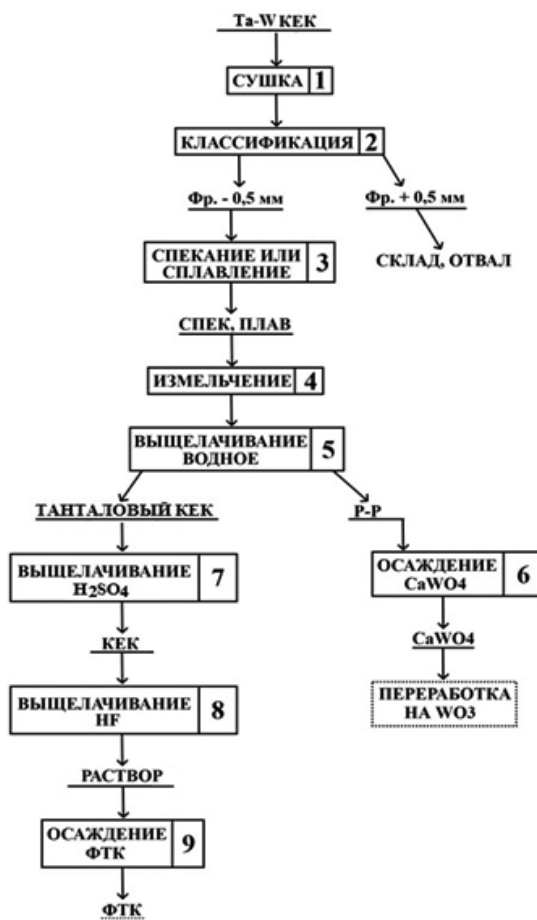


Рис. 1. Принципиальная схема переработки Ta-W кека

В результате экспериментальной проверки получено приемлемое извлечение вольфрама в раствор и отделение его от остальных компонентов (Ta, Zr, Al, Si) при водно-щелочной обработке спека Ta-W кека с содой и солями-окислителями (NaNO_3 или Na_2SO_4). Что касается тантала, то его содержание в твердом остатке выщелачивания (щелочном кеке) составило всего 17,8% (табл. 1). Дальнейшая обработка щелочного кека раствором серной кислоты позволила удалить 90–96% цветных металлов и железа, подняв концентрацию тантала почти до 30%. При этом его сквозное извлечение в твердый остаток (танталовый кек) составило около 90% в сравнении с 70% Si и 30–40% Zr, Ti и Al.

Исследование твердых продуктов всех стадий переработки по опробованной принципиальной схеме указывает на наличие в сырье упорных (тугоплавких, кислотостойких и т.д.), химически инертных к использованным средствам разложения составляющих – простых и сложных оксидов Zr, Al и Si. И использованные приемы спекания, щелочного и кислотного выщелачивания не обеспечили приемлемое извлечение ценных компонентов и получение достаточно чистых продуктов – вольфрамата кальция и фтортанталата калия. Кроме того, не удалось выделить в отдельный продукт ценный компонент – цирконий.

Состав танталсодержащих продуктов

Продукт	Содержание, масс. %										
	Ta	W	Zr	Mo	Ti	Al	Si	Ni	Fe	Cr	Co
Та-В кека	11,63	11,37	5,82	4,01	1,90	15,61	1,26	2,34	1,67	2,06	1,18
Щелочной кека	17,82	3,02	7,80	0,12	2,36	20,00	2,40	1,90	0,46	0,92	1,25
Танталовый кека	29,45	3,52	6,55	0,09	1,85	10,77	5,82	0,68	0,08	0,06	0,24

В связи с этим представляет интерес оценка возможности переработки Та-В кека путем алюминотермического восстановления компонентов с последующей переработкой полученных редкометалльных сплавов. Для прогнозирования состава продуктов взаимодействия компонентов Та-В кека с алюминием использован метод термодинамического моделирования на основе программного пакета HSC 6.12 Chemistry (Outotec). В расчеты заложен состав Та-В кека, приближенный к исследуемой пробе (масс. %): 15,5 Al_2O_3 ; 31,4 Ta_2O_5 ; 31,4 WO_3 ; 9 ZrO_2 ; 1,5 TaC ; 0,76 WC ; 3,2 TiC ; 2,7 Cr ; 4,5 Ni . При расходах восстановителя выше стехиометрически необходимого (15 кг на 100 кг кека) на полное восстановление всех компонентов кека до металлов образующийся сплав во всем исследуемом интервале температур будет состоять из W и Та, примерно по 40 масс. % каждого, и единичных процентов Cr, Ni, Ti и Al. Характерно, что цирконий полностью переходит в шлак, а титан находится и в оксидной, и в металлической фазах (рис. 2). Первым восстанавливается вольфрам, что обусловлено более низкими по сравнению с танталом значениями ΔG реакции взаимодействия WO_3 с алюминием (-703 кДж/моль при 1500 °С). При количестве введенного алюминия менее 5 кг сплав состоит только из вольфрама с примесями Cr, Ni. С увеличением расхода восстановителя содержание тантала в сплаве возрастает и достигает максимума при введении более 12 кг алюминия (рис. 2).

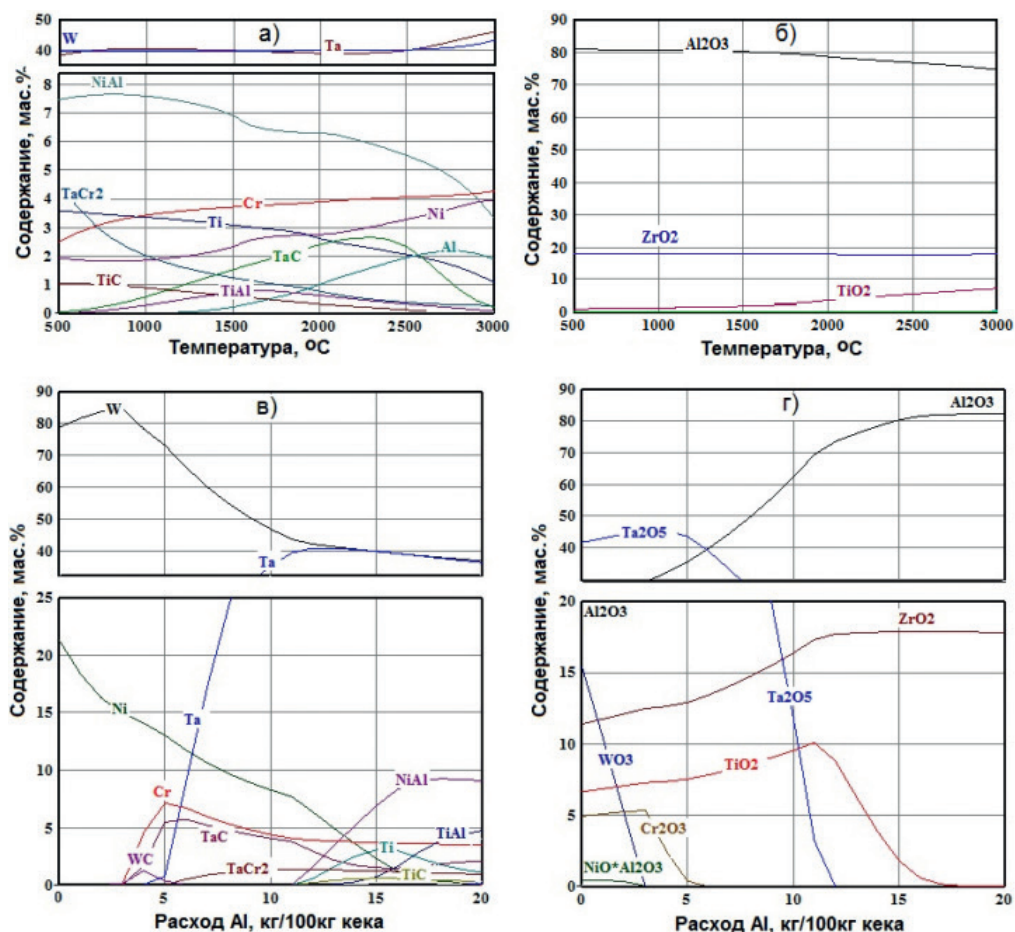


Рис. 2. Зависимость равновесного состава продуктов восстановления Та-В кека от температуры (а, б) и расхода алюминия (в, г): а, в – сплав; б, г – шлак

Судя по расчетным составам продуктов алюминотермической плавки Та-W кека (табл. 2), теоретически есть возможность вариацией расхода восстановителя подобрать условия отделения вольфрама от Та, Zr при расходах алюминия до 5 кг на 100 кг кека, а W, Та от циркония – при введении 12–17 кг алюминия. Первый вариант практически неосуществим, судя по рассчитанной температуре продуктов реакции ($T_{пр}$), характеризующей «термичность» реакционной смеси, которая гораздо ниже температур плавления образующихся металлов и оксидов. Второй вариант с отделением циркония от Та и W можно реализовать введением в шихту плавки металлического железа или его оксида, а также оксида кальция CaO для получения более легкоплавких продуктов взаимодействия – ферросплава, содержащего Та и W, и шлака на основе алюминатов кальция.

Таблица 2

Состав продуктов восстановления Та-W кека при различных расходах алюминия (термодинамическое моделирование)

Расход алюминия, кг/100 кг кека	Продукт	Содержание, масс. %									$T_{пр}$
		W	Ta	Zr	Ti	Ni	Cr	Al	C	O	
5,0	сплав	73,5	6,0	0	0	13,0	7,1	0	0,4	0	1647,4
	шлак	0	35,7	9,6	4,5	0	0,3	0	0	31,1	
15,0	сплав	42,1	44,5	0	1,1	7,5	4,4	0,2	0,2	0	2053,8
	шлак	0	0	13,1	4,8	0	0	39,3	0	42,8	

Рациональным выглядит применение алюминотермического восстановления для танталового кека, полученного после отделения W по известной схеме (рис. 1). При моделировании алюминотермического процесса расчеты вели на состав, приведенный в таблице 1. Согласно полученным данным об изменении равновесных составов фаз в зависимости от расхода восстановителя (рис. 3), введение в шихту 12 кг алюминия на 100 кг кека обеспечивает полное извлечение тантала в сплав, а Zr и Ti – в шлак.

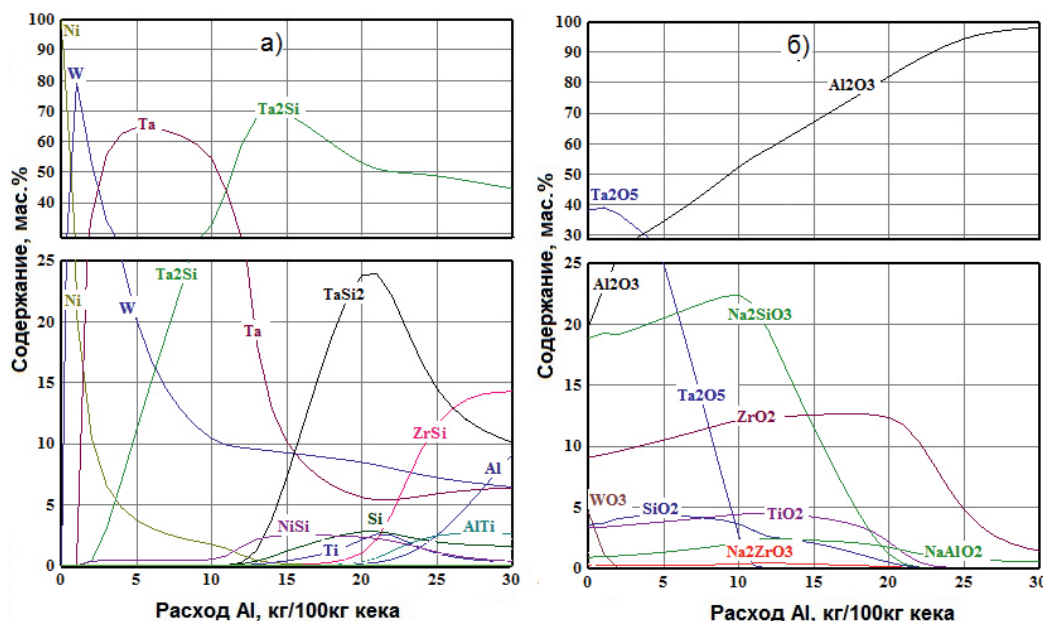


Рис. 3. Зависимость равновесного состава продуктов восстановления танталового кека от расхода восстановителя: а – сплав; б – шлак

Для проверки результатов моделирования алюминотермического процесса и оценки практической возможности концентрирования и селекции редких металлов, содержащихся в Та-W кеках, выполнены эксперименты по восстановлению:

– Та-W кека в присутствии железа с добавлением CaO (состав шихты, г: 100 кека, 22 Al, 67 Fe, 8 Si, 68 CaO);

– танталового кека в присутствии Fe_2O_3 с добавлением CaO (состав шихты, г: 100 кека, 65 Al, 10 Si, 125 Fe_2O_3 , 150 CaO).

Опыты проведены в индукционной печи. Компоненты шихты предварительно брикетировали, таблетки порциями загружали в алундовый тигель с расплавленным шлаком (отношение CaO: Al_2O_3 равно 1) при 1600–1620 °С с промежуточной выдержкой по мере проплавления материала, после полной загрузки температуру подняли до 1680–1700 °С. В таблице 3 приведены составы полученных в экспериментах продуктов. Как следует из полученных данных, при восстановлении Ta-W кека процесс протекает достаточно полно: в сплав на основе железа извлечено 97,8% Ta, 98,8% W и 91% Ti, в то время как цирконий распределен между сплавом (35,2%) и шлаком (64,8%). Алюминотермическое восстановление танталового кека позволяет селективно концентрировать весь цирконий в шлаке, а Ta и W – в сплаве с извлечением на 82,2 и 100% соответственно.

Таблица 3

Состав продуктов алюминотермической плавки Ta-W (1) и танталового (2) кеков

Продукты плавки	Содержание, масс. %											
	W	Ta	Zr	Ti	Ni	Cr	Al	Ca	Si	Fe	O	
1	сплав	16,01	10,72	0,85	1,24	1,75	1,55	4,37	3,25	4,89	55,28	0
	шлак	0,11	0,20	3,67	0,13	0	0	25,0	34,92	1,35	0,42	34,2
2	сплав	3,05	21,79	0,0	0,80	0,91	0,76	0	0,38	9,67	62,64	0
	шлак	0,04	1,57	2,91	0,3	0	0,03	23,23	35,6	1,55	0,45	31,32

Вопрос эффективности использования металлургических процессов для переработки оксидно-металлических отходов, содержащих такие ценные металлы, как Ta, W, Ti, Zr и др., безусловно, требует дальнейшей проработки, но уже на этапе предварительных исследований перспективы данного направления очевидны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-24051_мк).

Список литературы

1. Никишина Е. Е., Дробот Д. В., Лебедева Е. Н. Ниобий и тантал: состояние мирового рынка, области применения, сырьевые источники. Часть 2. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2014. № 1. С. 29–41.
2. Колобов Г. А., Панов В. С., Ракова Н. Н. Технологии вторичных тугоплавких редких металлов. Обзор // Известия вузов. Цветная металлургия. 2014. № 1. С. 41–45.
3. Палант А. А. Химическое обогащение танталовых концентратов, получаемых при переработке карбидных отходов твердых сплавов // Металлы. 2008. № 4. С. 43–45.
4. Зеликман А. Н., Ракова Н. Н., Мякишева Л. В. Исследование теоретических основ и разработка экологически чистых технологических схем переработки отходов вольфрамового производства // Цветные металлы. 1995. № 2. С. 49–52.
5. Вишкарев А. Ф., Ракова Н. Н., Ахундова Е. Б. Восстановительная плавка смешанных отвалов вольфрамового производства // Цветные металлы. 1997. № 2. С. 49–51.
6. Палант А. А., Брюквин В. А., Левин А. М., Левчук О. М. Комплексная электрохимическая технология переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений, вольфрам, тантал, ниобий и другие ценные металлы // Металлы. 2014. № 1. С. 5–27.
7. Чернышова О. В., Дробот Д. В. Варианты электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава // Химическая технология. 2017. № 1. С. 36–42.
8. Удоева Л. Ю., Чумарев В. М., Галкова Л. И., Тюшняков С. Н. Технологическая оценка оксидно-металлических отходов, содержащих тантал // Сб. тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 222–226.

ПРОИЗВОДСТВО СЕЛЕНИТА НАТРИЯ, СЕЛЕНИТА ЦИНКА И СЕЛЕНА ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ В АО «УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ»

Ф. Ф. Мухамадеев, Р. С. Воинов, В. А. Шунин, К. Л. Тимофеев

(АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия, tfff@elem.ru)

Селен – редкий неметалл, который является одним из видов продукции, выпускаемой в АО «Уралэлектромедь». Несмотря на разнообразные сферы его применения, основное потребление данного элемента связано с производством его соединений, например, селенита натрия или селенита цинка. В последние годы на селен, в особенности повышенной чистоты, а также его соединения наблюдается устойчивый спрос, при этом в мире насчитывается не так много производителей данных видов продукции в силу технологической сложности её получения. В рамках действующей в АО «Уралэлектромедь» программы диверсификации производства были проведены изыскания по разработке технологий производства селенитов натрия и цинка, а также селена повышенной чистоты из выпускаемой на предприятии марки СТ-0 в соответствии с ГОСТ 10298–2018 «Селен технический. Технические условия».

Производство селенитов натрия и цинка, а также селена повышенной чистоты возможно осуществить из раствора селенистой кислоты, получаемой по схеме (1):



Получение селенистой кислоты в лабораторных условиях проводили в экспериментальной установке, схематически изображенной на рисунке 1. Установка разделена на четыре блока: испарительную камеру 1, в которую загружали исходный материал – гранулированный селен технической чистоты (СТ-0) состава, приведенного в таблице; перешеек 2; камеру окисления 3 и насадочный абсорбер 6. Окисление селена проводили посредством сжатого воздуха 4, подаваемого в перешеек 2 при помощи компрессора. Контроль температуры в разных зонах печи осуществляли термопарами 8.

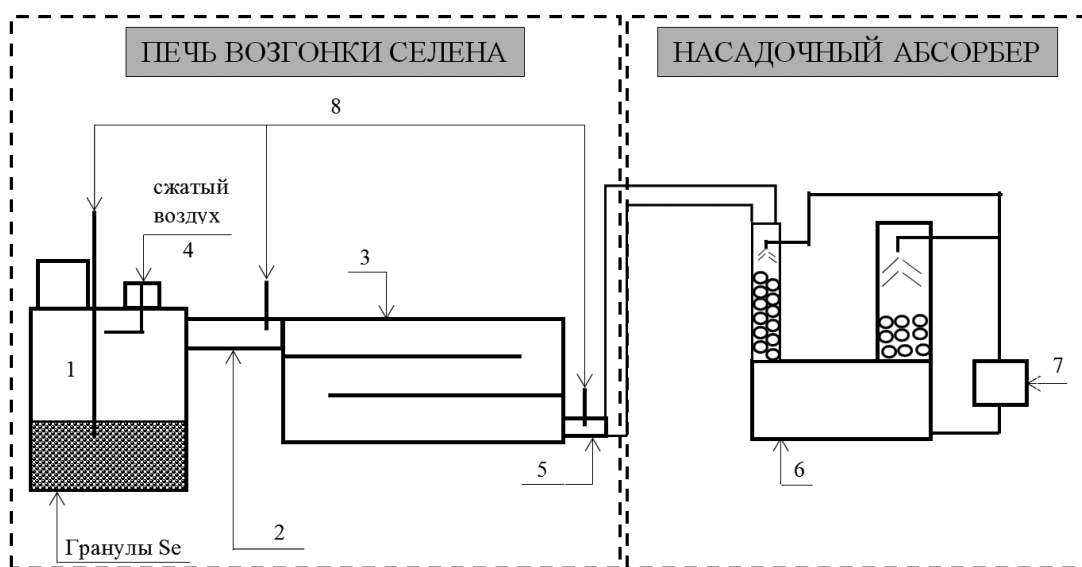


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для окисления Se и улавливания SeO₂:

1 – испарительная камера; 2 – перешеек; 3 – камера окисления; 4 – подача сжатого воздуха;

5 – гофра; 6 – насадочный абсорбер; 7 – центробежный насос; 8 – термопары

Для обеспечения возможности окисления селена температуру в испарительной камере поднимали до 500–600 °С, после чего через трубку 4 производили подачу сжатого воздуха на зеркало расплава. Образующийся газообразный диоксид селена через гофру из нержавеющей стали 5 улавливали в абсорбере 6, состоящем из двух насадочных колонн, загруженных кольцами Палля

диаметрами 25 и 50 мм соответственно. Каждая колонна была оснащена полипропиленовой форсункой, через которую осуществляли распыление раствора, циркулирующего при помощи центробежного насоса 7. Для поглощения диоксида селена использовали дистиллированную воду температурой 50–60 °С. Контроль массы загрузки и убыли селена в испарительной камере осуществляли посредством встроенных в нее тензодатчиков. Суммарная продолжительность процесса составила 53 часа.

Таблица

Химические составы исходного селена и полученных из него продуктов

Содержание, %	Селен технический	Na ₂ SeO ₃	ZnSeO ₃	Селен повышенной чистоты
Основное вещество	99,8	99,7	93,5	99,997
As	<0,0010	–	–	<0,00003
Ag	–	–	–	0,0001
Al	<0,0005	–	–	0,00002
Bi	–	–	–	<0,00003
Ca	<0,0030	0,0058	0,0028	0,00003
Cd	–	<0,0005	<0,0005	–
Cl	–	0,005	–	0,002
Co	–	<0,0005	<0,0005	<0,00001
Cr	–	<0,0005	<0,0005	0,00002
Cu	0,0005	0,001	0,0011	<0,00003
Fe	<0,0010	0,0077	0,002	0,00005
Hg	<0,0005	–	–	–
K	<0,0030	0,0044	<0,0005	–
Mg	<0,0030	0,0008	<0,0005	<0,00003
Mn	–	<0,0005	<0,0005	<0,00001
Mo	–	–	–	<0,00002
N	–	<0,03	<0,03	–
Na	<0,0030	26,507	0,027	0,00005
Ni	–	0,0008	<0,0005	<0,00003
Pb	<0,0005	<0,0005	0,0021	<0,00003
S	0,0009	–	–	–
Sb	<0,0020	–	–	<0,00003
Se	99,8	45,5	38,4	99,995
SeO ₄ +SO ₄	–	<0,015	–	–
Si	–	–	–	0,00016
Sn	–	–	–	<0,00003
Te	0,0072	–	–	0,00006
Ti	–	–	–	0,00015
Zn	–	0,016	–	0,00003

По окончании эксперимента содержание селена в продуктивном растворе составило 206,6 г/дм³. Убыль массы селена в испарительной камере определена равной 38,8 кг. При площади сечения камеры окисления, равной 0,0707 м², удельная скорость возгонки селена в зависимости от температуры процесса изменялась от 1,7 до 67,9 кг/(м²·ч), а ее среднее значение составило 10,3 кг/(м²·ч). На рисунке 2 представлены кинетические кривые изменения убыли массы селена в печи возгонки и температуры в камере испарения.

Для получения селенита натрия проводили нейтрализацию раствора селенистой кислоты раствором гидроксидом натрия (300 г/дм³) по схеме:



После завершения нейтрализации, для осаждения возможных селенатных комплексов вводили добавку 8-водного гидроксида бария, исходя из расхода около 8 г на 1 дм³ нейтрализованного раствора. После этого раствор направляли на экспериментальную установку распылительной сушки (рис. 3). Процесс сушки осуществляли при скорости подачи раствора 0,78 дм³/ч и температуре в камере испарения 180 °С. В результате был получен образец селенита натрия, химический состав которого приведен в таблице.

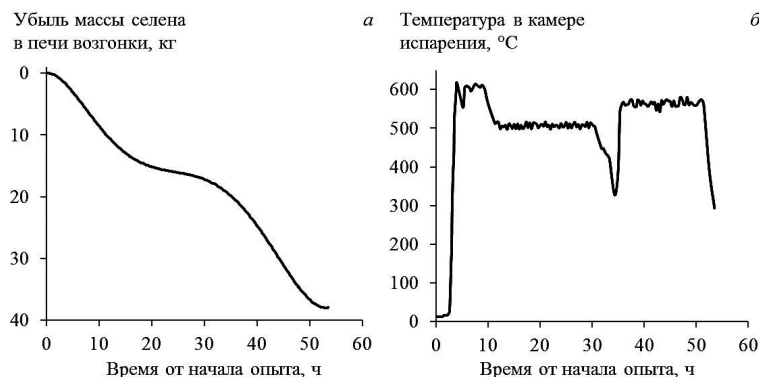


Рис. 2. Убыль массы селена в печи возгонки (а) и температура в камере испарения (б)

Получение селенита цинка основано на протекании обменной реакции:

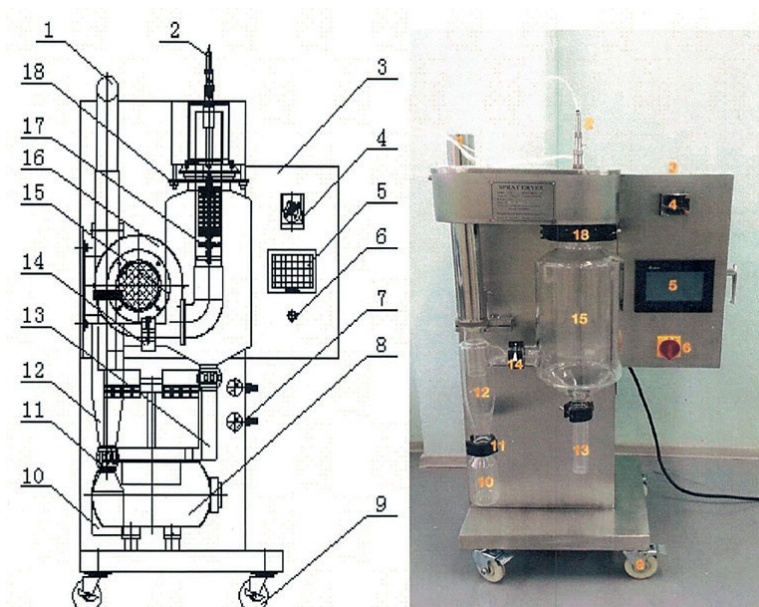
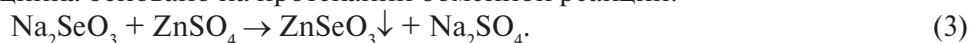
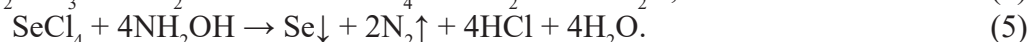


Рис. 3. Экспериментальная установка распылительной суши:

- 1 – воздуховод отработанного воздуха; 2 – форсунка; 3 – корпус; 4 – перистальтический насос; 5 – экран; 6 – кнопка пуска; 7 – манометры с регуляторами давления сжатого воздуха; 8 – компрессор; 9 – колеса; 10 – основной сборник продукта; 11 – фиксатор сборника продукта; 12 – сепаратор циклонный; 13 – вспомогательный сборник продукта; 14 – фиксатор циклона; 15 – сушильная камера; 16 – вентилятор; 17 – нагреватель воздуха; 18 – фиксатор сушильной камеры

При добавлении раствора сернокислого цинка к раствору селенита натрия в стехиометрической пропорции (на 1 г Na_2SeO_3 – около 0,933 г ZnSO_4) происходило образование белого водянистого осадка селенита цинка состава, приведенного в таблице.

Для получения селена повышенной чистоты проводили операцию его восстановления солянокислым гидроксиламином напрямую из селенистой кислоты. В этом случае происходит восстановление элементарного селена по схемам:



Поскольку процесс восстановления селена носит экзотермический характер, во время опыта гидроксиламин подавали порционно, избегая роста температуры выше 40 °С. Результатом опыта стало получение пробы селена повышенной чистоты с содержанием основного вещества 99,997%. Подробный состав продукта представлен в таблице.

Выводы. Таким образом, в рамках проведенной работы была показана принципиальная возможность получения раствора селенистой кислоты путем абсорбции селенистого ангидрида и по-

следующего производства кондиционных продуктов: селенита натрия чистотой не менее 99,7%; селенита цинка чистотой не менее 93,5%; селена повышенной чистоты – не менее 99,997%. В настоящее время проводятся исследования по уменьшению содержания примесей в селенитах натрия и цинка.

УДК536.4+549.5

СИНТЕЗ В УСЛОВИЯХ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАНГАНИТОВ РЗЭ $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ (Ln-Pr, Nd, Gd)

Л. Б. Ведмидь, О. М. Федорова, В. М. Димитров

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, elarisa100@mail.ru)

Перовскиты редкоземельных элементов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ (Ln-РЗМ), имеющие слоистую структуру Руддлесдена-Поппера (РП), впервые были синтезированы Deshizeaux Cheruy and Joubert [1]. Соединения, относящиеся к структурному типу $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рис. 1), обладают рядом уникальных свойств, одним из которых является эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) [2, 3]. Также выше комнатной температуры они проявляют свойства парамагнетиков [4]. Благодаря этим свойствам их применяют в различных областях электроники. Свойства этих оксидов связаны с размером иона редкоземельного элемента и могут быть обусловлены различным содержанием кислорода [2, 3]. Варьировать содержание кислорода в образцах можно давлением кислорода при изотермическом отжиге материалов или температурой заключительного отжига при фиксированном давлении кислорода в газовой среде. Поэтому основными параметрами, оказывающими влияние на структуру и стабильность сложных оксидов, являются температура, газовая среда синтеза и его продолжительность. Синтез однофазных оксидов достаточно сложен, так как при нагреве в них наблюдается ряд фазовых структурных превращений, которые зависят от парциального давления кислорода во время нагрева, скорости охлаждения образцов и других факторов. Изменения в кристаллической структуре могут оказывать влияние на функциональные свойства манганитов. Поэтому актуально стоит задача разработки условий синтеза манганитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ и исследование их устойчивости при изменении внешних параметров.

Ранее синтез традиционно проводили из исходных компонентов Ln_2O_3 , BaCO_3 и Mn_2O_3 , смешанных в соответствующем молярном соотношении [1, 5–7]. Смесь прессовали в таблетки и спекали в температурном диапазоне 800–1200 °С в течение 24 часов в атмосфере очищенного аргона, с одновременным удалением продукта реакции (CO_2). На следующем этапе спекали в изотермических условиях при температуре 1350 °С в течение 48 часов в среде аргона, затем медленно охлаждали до комнатной температуры. В результате были получены монокристаллы и поликристаллические образцы $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$, где (Ln – Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb), имеющие различную структуру от орторомбической до тетрагональной. Одним из недостатков этого способа синтеза является достаточно высокая температура спекания при значительной общей продолжительности. Вторым – образование побочного продукта реакции (CO_2) и необходимость его отведения. Целью работы является оптимизация условий синтеза гомогенных манганитов РЗМ $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ (Ln – Pr, Nd) и определение их структурных характеристик.

Материалы и методы. Синтез соединений $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ (Ln – Pr, Nd, Gd) проведен по керамической технологии из оксидов Ln_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Gd_2O_3 (Merck-Aldrich, 99,9%), Mn_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,9%) и BaO_2 квалификации «ос. ч.». Необходимое количество исходных компонентов тщательно перемешивали, прессовали при давлении 150 МПа в таблетки и подвергали двухстадийной термической обработке, с последующим охлаждением 5 град/мин вместе

с печью. Для термической обработки использовали герметичную установку с замкнутым объемом (рис. 2). Образцы в контейнере 1 помещали в кварцевый реактор 2, установленный в печи 3 установки, из которой с помощью насоса 4 удален воздух, и пространство заполнено аргоном. Парциальное давление кислорода в газовой атмосфере создается и контролируется кислородной ячейкой 5, включающей в себя кислородный датчик 6 и кислородный насос 7. Управление работой кислородной ячейки производят программируемым регулятором давления кислорода 8. Поскольку термические условия синтеза образца подбираются индивидуально в каждом конкретном случае, а кислородная ячейка работает в ограниченном температурном интервале 600–900 °С (оптимальной принята 800 °С), поэтому в установке разделены термические зоны для кислородной ячейки (печь 9) и для синтеза образца (печь 3), при сохранении общего газового пространства. Циркуляционный насос 10 применен для равномерного принудительного распределения в установке газовой смеси с необходимым парциальным давлением кислорода. Для измерения общего давления газовой смеси в установке использован манометр-вакууметр 11. В качестве газовой среды взята смесь из аргона и кислорода, с автоматическим поддержанием на протяжении всего опыта значения парциального давления кислорода P_{O_2} равным 10^{-5} атм. Продолжительность первой стадии термической обработки составляет 24 часа при 900 °С, второй – 48 часов при 1300 °С. Фазовый состав полученных образцов и продуктов поэтапного синтеза определяли на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), в $Cu K_{\alpha}$ -излучении в диапазоне углов 20–70° по 2 Θ с шагом 0,03° и выдержкой в точке 2 с. Параметры ячейки рассчитывали с помощью программы «Рентгеноструктурный табличный процессор» (RTP), в качестве модели орторомбической структуры использовали данные [8], тетрагональной – [9].

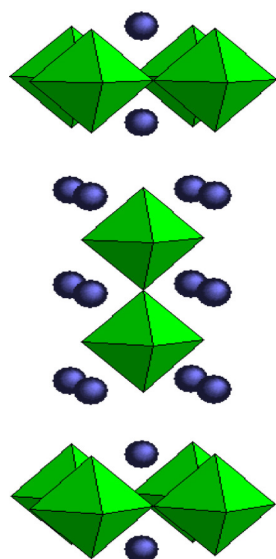


Рис. 1. Кристаллическая структура $Ln_2BaMn_2O_7$ ($Sr_3Ti_2O_7$ structure type):
● – Ln, Ba; ■ – MnO_6 октаэдры

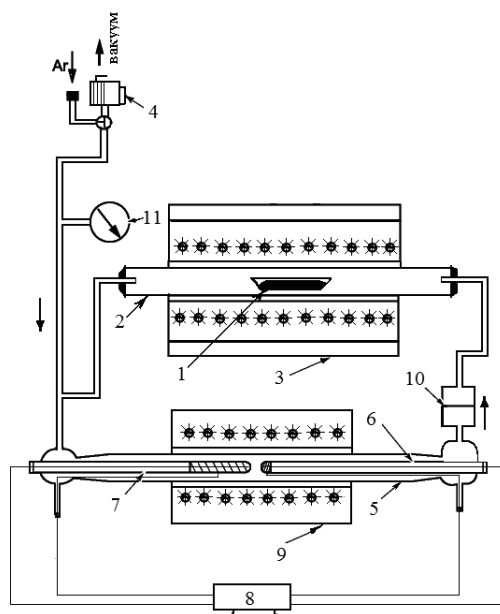


Рис. 2. Схема установки для синтеза материалов при заданном давлении кислорода

На первой стадии синтеза (900 °С) происходит образование центров основной фазы $Ln_2BaMn_2O_7$ и промежуточных соединений $Ln_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ и Ln_2O_3 ($Ln - Pr, Nd, Gd$) (дифрактограмма продуктов первой стадии синтеза представлена на рис. 3, а на примере оксида $Nd_2BaMn_2O_7$). Увеличение продолжительности термообработки не приводит к получению гомогенного продукта или увеличению центров образования основной фазы и поэтому нецелесообразно. Понижение температуры синтеза ниже 900 °С ведет к снижению количества целевой фазы. Вторая стадия синтеза осуществлена при температуре 1300 °С в течение 48 часов, что позволило окончательно сформировать целевую фазу (рис. 3, б). Если исходные компоненты взяты в стехиометрическом отношении, то основным продуктом синтеза является целевая фаза с небольшим количеством примесной фазы оксида редкоземельного металла Ln_2O_3 . Для получения гомогенного продукта необходимо изменить содержание того компонента, который присутствует дополнительно к основной фазе. Поэтому соотношение исходных компонентов скорректировали так, чтобы выполнялось условие атомного соотношения катионов Ln: Ba: Mn, равного 1,9: 1,0: 2,0.

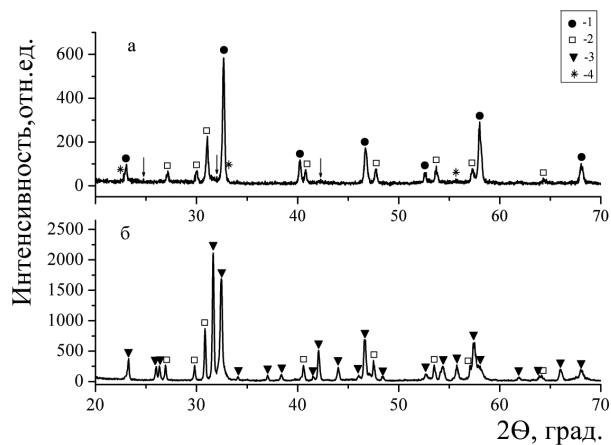


Рис. 3. Дифрактограммы образца $\text{Nd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$:
(а) – после первой (900 °С) и (б) – второй (1300 °С) стадий синтеза: 1 – $\text{Nd}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$; 2 – Nd_2O_3 ;
3 – $\text{BaNd}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-8}$; 4 – Mn_2O_3 . Стрелками обозначены центры зарождения целевой фазы

Полученные двухстадийным отжигом по описанным условиям поликристаллические манганиты $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ (Ln – Pr, Nd, Gd) являются гомогенными. Образцы $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ (Ln – Pr, Nd) имеют орторомбическую структуру и принадлежат к пространственной группе Fmmm (рис. 4). Манганит гадолиния $\text{Gd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ имеет тетрагональную кристаллическую структуру, пространственная группа I4/mmm (рис. 4).

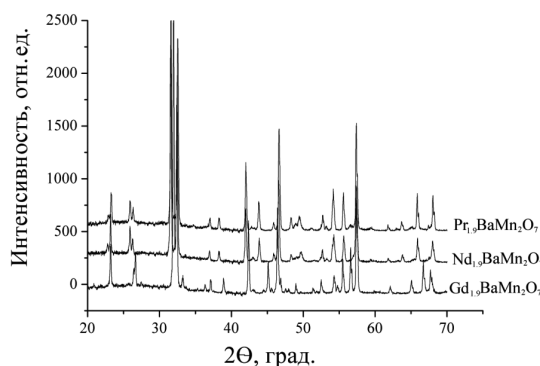


Рис. 4. Дифрактограммы гомогенных оксидов $\text{Pr}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$, полученных при температуре 1300 °С

Вероятной причиной образования тетрагональной структуры образца $\text{Gd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$, а не орторомбической может быть достаточно высокая скорость охлаждения после синтеза [10]. Для получения орторомбической фазы $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ (Ln – Sm, Eu) использовали дополнительный отжиг в очищенном аргоне при температуре 247 °С (для Sm) и 377 °С (для Eu) в течение 48 часов и затем медленное охлаждение до комнатной температуры в течение 72 часов.

По данным дифракционного анализа определены кристаллографические параметры полученных манганитов РЗЭ (таблица).

Таблица

Кристаллографические данные гомогенных манганитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ (Ln – Pr, Nd, Gd)

Соединение	$\text{Pr}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$	$\text{Gd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$
Параметры ячейки	$a = 5,5055(1)$ $b = 5,4957(2)$ $c = 20,658(9)$ $V = 625,04(6)$	$a = 5,5098(2)$ $b = 5,5145(2)$ $c = 20,621(9)$ $V = 626,64(5)$	$a = 5,5243(3)$ $c = 20,093(9)$ $V = 613,19(4)$
Пространственная группа	Fmmm	Fmmm	I4/mmm

Таким образом, в работе определены условия образования манганитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ (Ln – Pr, Nd) орторомбической структуры, пр. гр. Fmmm, и $\text{Gd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ тетрагональной структуры, пр.

гр. I4/mmm: температура, парциальное давление кислорода в газовой атмосфере, продолжительность нагрева. Установлены кристаллографические параметры полученных манганитов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН на оборудовании ЦКП «Урал-М».

Список литературы

1. Deshizeaux Cheruy M. N. and Joubert J. C. Donnees cristallographiques sur une nouvelle serie de manganites mixtes de terre rare et d'alcalino-terreux // J. Solid State Chem. 1981. V. 40. P. 14–19.
2. Liu R. S., Jang L. Y., Chen J. M. et al. X-ray absorption near edge structure studies of colossal magnetoresistance ferromagnet ($\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$) // Solid State Communications. 1998. V. 105. № 9. P. 605–608.
3. Missyul A. B., Zvereva I. A., Palstra T. T. M. The formation of the complex manganites $\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Gd) // Materials Research Bulletin. 2012. V. 47 (12). P. 4156–4160.
4. Shimono A., Hayashi K. and Kamegashira N. Measurements of magnetic susceptibilities of $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ phases (Ln = Rare earth elements) // Materials Chemistry and Physics. 1991. V. 28. P. 175–190.
5. Kamegashira N., Nakano H., Chan G. and Meng J. Phase behavior of rare earth manganites // J. Rare Earth. 2004. V. 22 (5). P. 582–585.
6. Kamegashira N., Meng J., Fujita K. et al. Study on the phase behavior on $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ through heat treatment of a single crystal // J. Alloys Compd. 2006. V. 408–412. P. 603–607.
7. Nakano H., Satoh H., Kamegashira N. and Ishizawa N. Phase behavior of layered manganites $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (Ln = rare earth) // Phys. Status Solidi (C). 2006. V. 3 (8). P. 2812–2815.
8. Ueno S. and Kamegashira N. Crystal and X-ray diffraction data for orthorhombic $\text{BaNd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ phase // Powder Diffr. 1997. V. 12. P. 103–105.
9. Kamegashira N., Satoh H., Mikami T. Superstructure of tetragonal $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ // J. Alloys Compd. 2000. V. 311. P. 69–73.
10. Kamegashira N., Umeno S. Transition temperature of $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ // Materials Letters. 1986. V. 4. P. 236–238.

УДК 669.168

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДЕФОСФОРАЦИИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОСПЛАВОВ

В. И. Жучков, О. В. Заякин, Л. Ю. Михайлова

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, zferro@mail.ru)

Обеспеченность России редкими металлами определяет общий уровень технологического развития страны [1]. Масштабы потребления подобных материалов в России заметно ниже, чем в других развитых странах. Но даже при этом внутренний объем производства редкометаллической продукции в России не обеспечивает потребностей собственной промышленности. Дефицит покрывается за счет импорта, прежде всего готовой продукции. Причины такого положения в России связаны с неэффективным использованием отечественных месторождений [2].

Одним из востребованных редких металлов является ниобий – легирующий металл, обладающий высокой коррозионной стойкостью и способностью образовывать жаропрочные и сверхпроводящие сплавы, обеспечивающий повышение прочностных свойств сталей с одновременным сдвигом в сторону более низких температур области их хрупкого разрушения, что особенно важно в производстве труб большого диаметра для газо- и нефтепроводов, аппаратуры для химической и нефтехимической промышленности и т. д. [3, 4].

В современных условиях отечественная ниобиевая продукция (в виде пентоксида ниобия) производится только Соликамским магниевым заводом из лопаритовых концентратов Ловозерского ГОКа. Учитывая количество и качество ниобиевых руд, числящихся на Государственном балансе запасов (ГБЗ) полезных ископаемых, а также особенности размещения ниобийсодержащих ме-

сторождений, обеспечение российской промышленности собственным ниобиевым сырьем может быть осуществлено за счет освоения новых отечественных месторождений ниобия [5, 6].

Россия по величине запасов ниобия занимает 2-е место в мире после Бразилии. Разведаны крупные районы месторождений ниобия в Иркутской (Белозиминское, Большетагнинское, Зашихинское) и Читинской областях, в Забайкалье (Катугинское), в Красноярском крае (Татарское, Чуктугонское) и др. Все месторождения отличаются друг от друга вещественным составом, в который входят пироклор, апатит, монацит, вермикулит и другие минералы [5].

Среди ниобиевых месторождений РФ к промышленно значимым относятся объекты Зиминского рудного района в Иркутской области. Здесь расположены территориально сближенные ниобиевые и комплексные ниобийсодержащие месторождения – крупное Белозиминское, среднее по запасам Большетагнинское и мелкое Среднезиминское, представленные промышленными минералами – пироклором, апатитом, колумбитом и монацитом [6]. Содержание Nb_2O_3 в рудах колеблется от 0,1 до 1%, в них имеются также разные количества фосфора, тория и других элементов. При обогащении руд этих месторождений получают концентраты разного состава, содержание Nb_2O_3 в них колеблется от 15–25 до 40–50%, фосфора до 10–15%. В связи с этим возникают сложные задачи по разработке для каждого вида российского рудного сырья эффективных процессов получения ниобиевых ферросплавов приемлемого для сталеплавильщиков состава. Комплексный подход к определению рациональных составов ферросплавов представлен в работах [7, 8].

Была изучена возможность переработки пироклор-апатитовых концентратов, полученных из руд Белозиминского месторождения. Схема обогащения этих руд предусматривает получение черного и кондиционного концентратов. Все концентраты имеют весьма высокое содержание P_2O_5 – от 3 до 14%.

Задача исследования состоит в разработке технологии получения ниобиевых ферросплавов рационального состава с глубокой дефосфорацией.

На основании проведенных ранее термодинамических и технологических расчетов сделан вывод о том, что для получения комплексных ниобийсодержащих сплавов с глубокой дефосфорацией можно применять карбо-, алюмино- и силикотермические методы восстановления. Было предложено опробовать для ниобиевого сырья дефосфорацию методом возгонки. Аналогичный метод применяют при карботермическом получении желтого фосфора в герметичных электропечах [9]. Процесс состоит из высокотемпературного взаимодействия фосфорита $2Ca_3(PO_4)_2$, углерода и кварцита с получением паров фосфора, СО и расплава $6CaO \cdot nSiO_2$. Восстанавливаются также находящиеся в фосфоритах железо и марганец, образуя феррофосфор.

В полупромышленных условиях изучали влияние технологических параметров плавки на возгонку фосфора и восстановление ниобия. Эксперименты проведены на одноэлектродной электропечи с проводящей подиной мощностью 55–80 кВА. Шихта состояла из кварцита (97,5% SiO_2), полукокса (53,0% С; 27,0% Ас; 7,0% V; 8,6% W^a) и ниобиевого концентрата (12,9% Nb_2O_5 ; 7,7% Р; 26,2% Fe_2O_3 ; 26,4% СаО; 9,0% SiO_2). Было проведено 48 плавов. Содержание кремния в сплаве поддерживали на уровне 30–50%. Плавки проводили непрерывным бесшлаковым карботермическим процессом с закрытым колошником.

В первой серии плавов в качестве ниобийсодержащего сырья использовали концентрат. Получаемый металл содержал 42–43% Si, <0,5% Р, до 8% Nb, извлечение в сплав ниобия составляло 50%, фосфора 3,3%, отношение Nb/P > 20. Применение мелкого (до 3 мм) концентрата приводило к понижению газопроницаемости шихты, потерям мелких фракций концентрата, снижающим извлечение ниобия. В связи с этим в следующей серии применяли частично дефосфорированный ниобиевый шлак (8,1% Nb_2O_5 ; 0,8% Р; 42,4% SiO_2). Извлечение ниобия увеличилось до 70%, содержание в сплаве фосфора снизилось до ≤ 0,2%, а отношение Nb/P составило 26÷36. Для определения влияния марганца на возгонку фосфора были проведены опыты по переплаву шихты, состоящей из ниобиевого шлака (8,0% Nb_2O_5 ; 47,0% SiO_2 ; 0,7% Р), марганцевой руды (55,1% Mn_2O_3 ; 10,5% SiO_2 ; 0,5% Р) и полукокса. Использование сплава с марганцем (42%) отрицательно сказалось на степени возгонки фосфора, отношение Nb/P снизилось до 11, содержание фосфора повысилось до 0,6%. Такое поведение фосфора, по-видимому, связано с образованием более прочных, чем фосфиды железа, соединений фосфора с марганцем.

Проведенные эксперименты показали принципиальную возможность получения силикониобия бесшлаковым процессом с требуемой степенью дефосфорации. Лучшим сырьем для плавки явился кусковый, частично обесфосфоренный ниобиевый шлак.

В связи с этим была проведена кампания из 150 плавов на полупромышленной печи с мощностью трансформатора 500 кВА непрерывным бесшлаковым карботермическим процессом с использованием полученных при пироселекции, частично дефосфорированных шлаков (5–8% Nb_2O_5 ; 0,4–1,5% P; 23–42% SiO_2). Полученный металл содержал, %: 7–9 Nb, 25–35 Si, 0,4–2,5 P. Переход ниобия в сплав составил ~ 94%, фосфора – от 25 до 58%.

В результате проведенных исследований по получению комплексного сплава – ферросиликониобия установлена зависимость содержания фосфора от концентрации кремния в сплаве (рис.). Кроме кремния, на содержание фосфора в сплаве влияет концентрация марганца, с его увеличением повышается содержание фосфора при равной концентрации кремния. Влияние содержания фосфора в сырье на его содержание в сплаве не обнаружено.

Проведенные полупромышленные опыты позволили рекомендовать дефосфорацию методом возгонки при плавке бесшлаковым процессом для промышленных испытаний. Технологическая схема переработки ниобиевых концентратов с дефосфорацией состояла из двух стадий:

- на первой стадии проводилось селективное восстановление железа и частично фосфора;
- на второй – карботермический бесшлаковый процесс с возгонкой фосфора и выплавкой ферросиликониобия из полученных шлаков.

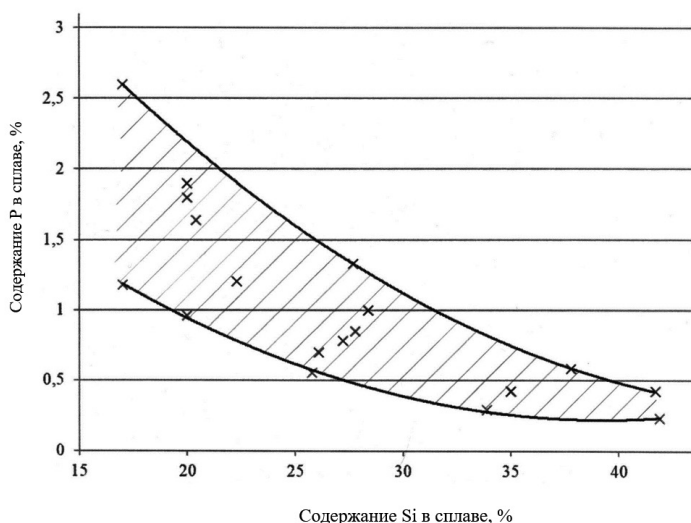


Рис. Зависимость содержания фосфора от количества кремния в сплаве

При отработке технологии в промышленных условиях в качестве плавильного агрегата использовали электропечь мощностью 1200 кВА. На первой стадии в качестве шихты использовали кварцит, кокс и ниобиевый концентрат, содержащий, %: 25,2 Nb_2O_5 ; 8,8 P; 20,7 Fe_2O_3 ; 23,1 CaO; 7,0 SiO_2 . В шлак перешло 45% P и 96% Nb. Шлак содержал 29,6% Nb_2O_5 и 5,1% P, металл – 1,1% Nb; 17,4% P. В результате получен частично дефосфорированный, обогащенный и окискованный шлак для дальнейшей переработки и феррофосфорниобиевый сплав, который можно использовать для легирования чугуна и стали.

Вторую стадию проводили в той же печи, футерованной угольными блоками, непрерывным процессом. Шихта состояла из ниобийсодержащего шлака, кокса и кварцита. Технологический процесс плавки проходил нормально. Кратность шлак/металл не превышала 0,1. Извлечение ниобия в сплав составило 97%. Усредненный состав сплава – 16,5% Nb; 0,4% P; 40,6% Si; остальное – железо. Всего было получено ~ 100 т сплава. Дефосфорация путем перевода фосфора в газовую фазу составила 90%, в сплаве отношение Nb/P = 38.

Данная технология может быть использована в дальнейшем только в герметичных руднотермических печах типа фосфорных с улавливанием и утилизацией фосфора.

Промышленное опробование различных технологических схем выплавки комплексных ниобиевых ферросплавов из концентратов Белозиминского месторождения показало принципиаль-

ную возможность дефосфорации методом возгонки при восстановительной карботермической плавке с получением ферросиликониобия с 0,3–0,4% P.

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 19-03-00451 А.

Список литературы

1. Козловский Е. А., Комаров Е. А., Макрушин Р. Н. Бразилия, Россия, Индия, Китай, ЮАР: стратегия недропользования. М., 2013. 430 с.
2. Мелентьев Г. Б. Перспективы обеспечения собственным редкометалльным сырьем и развития производств феррониобия в России // Тр. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». Екатеринбург: Альфа Принт. 2018. С. 36–45.
3. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Рубинштейн Е. А. Ниобий в черной металлургии. М.: Металлургия, 1971. 216 с.
4. Кудрин В. С., Кушпаренко Ю. С., Петрова Н. В. и др. Минеральное сырье. Ниобий и тантал: справочник. М.: Геоинформмарк, 1998. 82 с.
5. Машковец Г. А. Минерально-сырьевое обеспечение ферросплавного производства России // Тр. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». Екатеринбург: Альфа Принт. 2018. С. 30–35.
6. Темнов А. В., Пикалова В. С. Сценарии реализации минерально-сырьевого потенциала комплексных редкометалльных месторождений Зиминского рудного района // Разведка и охрана недр. 2013. № 7. С. 54–60.
7. Zhuchkov V. I., Zayakin O. V., Leont'ev L. I., Sychev A. V., Kel' I. N. Physicochemical Characteristics, Production and Application of Boron-bearing Complex Ferroalloys // Steel in Translation. 2017. Vol. 47. № 5. P. 291–295.
8. Жучков В. И., Заякин О. В., Лозовая Е. Ю., Ренёв Д. С. Изучение процесса плавления сплавов системы Fe-Ni-Cr в железоуглеродистом расплаве // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47. № 8. С. 56–62.
9. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Интермет Инжиниринг, 1999. 764 с.

УДК 542.61:547.235:546.65

О ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ЛАНТАНА (+3) ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ СРЕД ГИДРАЗИДАМИ ГД1519

В. А. Никитина, А. В. Радусhev, Т. Д. Батуева

(Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Пермский край, Россия, avradu@mail.ru)

Из опубликованных данных [1] известно, что для извлечения РЗМ из сред H_2SO_4 нет эффективных экстрагентов, что объясняется высокой прочностью сульфатных комплексов РЗМ [2]. Между тем извлечение РЗМ из этих сред представляет практический интерес в связи с возможностью сернокислотного извлечения РЗМ, например, из фосфогипса [3, 4]. Данная работа является продолжением исследования [5] и иллюстрирует на примере La (+3) возможность его концентрирования из сульфатных растворов. Используемый реагент ГД1519 – это смесь гидразидов изокарбоновых кислот $C_{15}-C_{19}$, синтезированная в ИТХ УрО РАН.

Емкость органической фазы по La (+3). В серии опытов в делительную воронку вводили стандартный раствор La(+3) с таким расчетом, чтобы после доведения объема до 30 см^3 водная фаза содержала $1-10\text{ мг/см}^3$ La(+3) и $0,5\text{ моль/дм}^3$ H_2SO_4 . Добавляли 10 см^3 раствора экстрагента, перемешивали 5 мин и выдерживали 5 мин для расслоения фаз. Водную фазу отделяли и в ней методом АЭС-ИСП определяли равновесное содержание La(+3). С учетом соотношения фаз $V_o:V_B$, равного 1:3, содержание La(+3) в органической фазе рассчитывали, пользуясь уравнением (1):

$$E = \left(1 - \frac{C_H V_H}{C_B V_B}\right) 100\%, \quad (1)$$

где C_B – исходное количество РЗМ(+3) в водной фазе, мг/см³; C_H – количество РЗМ(+3), найденное в водной фазе после экстракции, мг/см³; V_B – объем водной фазы до экстракции, см³; V_H – объем водной фазы до экстракции, см³.

Результаты представлены на рисунке 1, из которого следует, что емкость 0,5 моль/дм³ раствора ГД1519 в керосине по лантану составляет 5,4÷5,7 мг/см³.

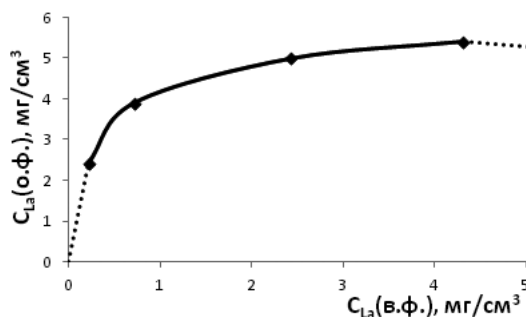


Рис. 1. Изотерма экстракции La(+3) раствором 0,5 моль/дм³ ГД 1519 в керосине из 0,5 моль/дм³ H₂SO₄ при соотношении фаз $V_o:V_b$, равном 1:3

Условия реэкстракции La(+3) из органической фазы. Реэкстракцию проводили из экстракта 0,5 моль/дм³ ГД1519 в керосине с содержанием La(+3) = 4,8 мг/см³. После перемешивания фазы разделяли и в водном слое определяли содержание лантана методом АЭС-ИСП. Степень реэкстракции (R , %) рассчитывали по уравнению:

$$R = \frac{C_p V_p}{C_o V_o} 100\%, \quad (2)$$

где C_o – количество элемента в органической фазе, мг/см³; C_p – количество элемента, найденное в реэкстракте, мг/см³; V_o – объем органической фазы, см³; V_p – объем реэкстрагента, см³.

Соотношение фаз при реэкстракции $V_o:V_b$ равно 1:1. Время встряхивания в делительной воронке и расслаивания – по 5 мин.

Результаты представлены в таблице, из которой следует, что наиболее полно La(+3) реэкстрагируется растворами хлороводородной кислоты. При использовании 1,0; 3,0 и 5,0 моль/дм³ растворов нитрата аммония и 3,0 моль/дм³ раствора хлороводородной кислоты образовывались устойчивые эмульсии.

Таблица

Степень однократной реэкстракции лантана (R , %): соотношение фаз $V_o:V_b = 1:1$, перемешивание и расслаивание по 5 мин.

Реэкстрагент	R , %	Реэкстрагент	R , %
H ₂ O	8,1	NH ₄ Cl, 1 моль/дм ³	51,2
HCl, 1 моль/дм ³	99,6	NH ₄ Cl, 3 моль/дм ³	72
HCl, 5 моль/дм ³	~100	NH ₄ Cl, 5 моль/дм ³	77,3

При выборе оптимальной концентрации HCl важно также знать возможную степень насыщения реэкстрактов HCl по РЗМ(+3). Для этого при постоянном соотношении фаз $V_o:V_b = 3:1$ многократно контактировали один и тот же объем раствора HCl со свежими порциями экстракта (0,5 моль/л ГД1519 в керосине), содержащими 5,7 мг/мл La(+3), и методом АЭС-ИСП определяли содержание La в водной фазе после каждого контакта. Результаты представлены на рис. 2, из которого видно, что более эффективна реэкстракция лантана раствором 5 моль/дм³ HCl, так как за 3–4 контакта (ступени) можно получить водную фазу с содержанием La(+3) до 43 мг/см³. Содержание La(+3) при использовании раствора 1 моль/дм³ HCl не превышает 8 мг/см³.

Таким образом, используя экстракционный способ извлечения лантана 0,5 моль/дм³ раствором ГД1519 в керосине из сульфатного раствора с исходной концентрацией La(+3) 3,5 мг/см³, применяя реэкстракцию 5 моль/дм³ раствором хлороводородной кислоты, можно добиться двенадцатикратного концентрирования извлекаемого элемента.

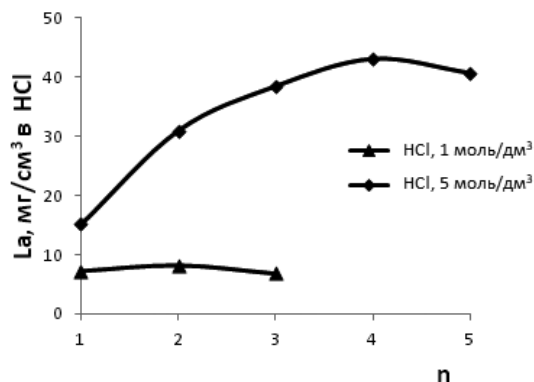


Рис. 2. Изменение содержания La(+3) в водной фазе при реэкстракции: органическая фаза – ГД1519 0,5 моль/дм³ в керосине, содержащая 5,7 мг/см³ La; реэкстрагенты – 1 и 5 моль/дм³ растворы HCl; n – кратность промывки; соотношение V₀:V_в = 3:1, время перемешивания и расслаивания – по 5 мин.

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

Список литературы

1. Белова В. В. Тенденции развития экстракционных процессов извлечения и разделения редкоземельных элементов // Химическая технология. 2016. Т. 17. № 5. С. 228–240.
2. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 1966. 494 с.
3. Локшин Э. П. Тареева О. А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. 268 с.
4. Косынкин В. Д., Шаталов В. В., Селивановский А. К. и др. Попутное выделение редкоземельного концентрата при азотно- и сернокислотной переработке апатита на удобрения // Химическая технология. 2001. № 1. С. 27–36.
5. Радушев А. В., Никитина В. А., Харитонов А. В. Влияние серной и фосфорной кислот на экстракцию РЗМ гидридами α-разветвленных карбоновых кислот // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург, 2019. С. 235–237.

УДК 669.793

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ОТХОДОВ ТИТАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Т. В. Скосарева, Н. А. Куленова, Ж. С. Оналбаева

(ВКГТУ им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Восточно-Казахстанская обл., Казахстан, skosarevat@mail.ru)

Для Казахстана перспективным является извлечение скандия из отходов титано-магниевого производства. Базовым предприятием для производства этого металла может стать АО «Титано-магний комбинат», осуществляющий в настоящее время захоронение производственных отходов – отработанного расплава титановых хлораторов (ОРТХ). Он содержит от 60 до 80 мг/т скандия и представляет собой техногенное сырье для получения оксида скандия. Специфической особенностью отходов является наличие элементов, которые не полностью извлечены из исходного сырья по существующей технологии, – значительные содержания ионов железа, хрома, марганца, легких металлов, а также титана. В связи с этим при комплексной переработке редкоземельного техногенного сырья, такого как лежалые отходы титанового производства, остро стоит проблема отделения скандия от сопутствующих металлов. Химический состав лежалых отходов ОРТХ представлен в таблице.

Химический состав отработанного расплава титановых хлораторов

Sc	Mg	Al	Fe	K	Ca	Mn	Ti	Cr
мг/т	г/т	г/т	г/т	г/т	г/т	г/т	г/т	г/т
79,29	13060	13843	82280	78620	9519	12600	1918	7078

Согласно технологии получения титана, представленной в работе [1], в процессе плавки в руднотермических печах из ильменитовых концентратов получают титановый шлак, содержащий 97% скандия от исходного его содержания. Происходит концентрирование скандия в 1,6 раза. Содержание диоксида титана в титановом шлаке не превышает ~85%, поскольку увеличение содержания титана повышает температуру плавления шлака, что приводит к сложностям выпуска титанового шлака из руднотермической печи. По этой причине остаточное содержание железа в шлаке составляет около 6–8% в пересчете на высший оксид [2].

Анализ литературы показал, что хлорирование титановых концентратов проводится в трех вариантах: хлорирование брикетов в шахтных электропечах, в кипящем слое, в расплаве хлоридов активных металлов (Mg, K, Na). Но при любом методе хлорирования скандий находится в продукте в виде хлорида скандия (ScCl_3) на 96–98%. В то же время на переделе хлорирования значительная часть скандия оказывается в отвальном расплаве (ОРТХ), а в техническом тетрахлориде титана (TiCl_4) остаточное содержание оксида скандия 8,3% [1]. В процессе хлорирования оксиды железа переходят в хлориды, что сопровождается окислением двухвалентного железа в трехвалентное, и остаются в расплаве. Совместное присутствие ионов железа и скандия снижает извлечение последнего при последующей экстракции редкоземельного металла фосфорорганическими кислотами и их солями, в частности трибутилфосфатом (ТБФ).

Проблема попутного извлечения скандия в процессе титанового производства исследована группой ученых под руководством Л. В. Фаворской. Разработанная ими технология заключается в солянокислом выщелачивании ОРТХ, отстаивании и фильтрации полученных пульп с последующим восстановлением ионов трехвалентного железа порошком магния в двухвалентное до достижения концентрации хлорида железа трехвалентного (FeCl_3) 7–10 г/л [3]. Экстракционное извлечение скандия из полученного раствора было проведено 70% раствором трибутилфосфата (ТБФ) в керосине (О:В = 1:2...3), после чего органическая фаза была подвергнута промывке концентрированной соляной кислотой (220–240 г/л). Реэкстракция скандия была проведена соляной кислотой (40–60 г/л) в таком соотношении органической и водной фаз, как и на стадии промывки (О:В = 2:1). Полученный реэкстракт с содержанием скандия 0,45–0,9 г/л был подвергнут нейтрализации содой, обработке щавелевой кислотой. Полученные оксалаты отфильтровывали, затем они были подвергнуты прокаливанию с целью получения черного оксида скандия (40–50 г/л). Раствор ТБФ был обработан водой, после чего возвращен на экстракцию [4].

Представленная технология была внедрена на Усть-Каменогорском титано-магниевом комбинате в 1985 г. [5]. Апробирование ее в условиях производства выявило ряд недостатков. Селективное извлечение ионов скандия из растворов солянокислого выщелачивания экстракцией затруднено. В литературе отмечено, что ионы железа (II) осаждаются гидролитически с ионами цветных металлов ОРТХ, в то время как ионы Fe(III) осаждаются в более кислой области наряду с ионами цветных металлов, редкоземельных металлов, органическими примесями, так как они являются коагулянтами [6]. Образованные аморфные осадки основных солей и гидроксида железа (III) обладают сорбционными свойствами и осаждают скандий в структуре осадка, тем самым снижая извлечение редкоземельного металла в технологическом процессе.

Проведены исследования экстракции ионов железа из индивидуальных растворов солей [7, 8, 9]. Авторами установлено, что результаты экстракции ионов железа (III) зависят от исходной концентрации металла, кислотности, температуры, соотношения органической и водной фаз (О:В). Механизм экстракции связан с образованием в органической фазе трибутилфосфата хлоридных комплексов Fe(III) . Ионы железа (II) ТБФ не экстрагирует. Лучшие результаты извлечения ионов железа (III) получены из 3М растворов соляной кислоты при соотношении О:В = 1:4 и содержании в растворе, г/л: 5,6 Fe(III) и 150 NaCl [7].

В литературе показано, что из твердых отходов при выщелачивании соляной кислотой при 70 °С и кислотности 250–350 г/л HCl извлекается в раствор, наряду с другими металлами, железо.

На первой стадии переработки раствора применяют неразбавленный трибутилфосфат при соотношении органической и водной фаз 1:2. Железо извлекается на 99,9% [10].

Результаты исследования [11] показали наилучшее извлечение Fe(III) при порционном введении экстрагента из раствора солянокислого выщелачивания с концентрацией 3 М HCl, 240 г/л NaCl и температурой 60 °С при минимально возможном времени контакта с ТБФ.

Таким образом, условия извлечения скандия и железа растворами фосфорорганических экстрагентов, в частности ТБФ, являются близкими. Поэтому исследование способов их разделения на стадии солянокислого выщелачивания ОРТХ, а также поиск новых селективных экстрагентов является актуальным направлением для решения проблемы извлечения скандия из отходов титанового производства.

Список литературы

1. Колобов Г. А., Коренева О. И. Методы извлечения скандия из отходов титано-магниевого производства [Электронный ресурс] // METALURG. 2014. № 6. С. 25–29. URL: <https://yandex.kz/search/text=site/3Adocplayer.ru/20Колобов/20Г.А./20Коренева/20О.И.&clid=2331527&win=422&lr=190&nogask=1> (дата обращения: 01.06.2020).
2. Занавескин К. Л., Черезова Л. А., Бурмакина О. В. Повышение эффективности комплексной переработки ильменитовых концентратов // Проблемы геологии и освоения недр: матер. межд. конф. ТПУ, 2017. С. 388–389.
3. Фаворская Л. В., Преснецова В. А., Вайнбергер Г. Н. и др. // Технология минерального сырья. Алма-Ата: Каз. ИМС, 1972. Вып. 2. С. 173–177.
4. Фаворская Л. В., Кошулько Л. П., Преснецова В. А. // Технология минерального сырья. Алма-Ата: Каз. ИМС, 1975. Вып. 2. С. 67–72.
5. Коровин В. Ю., Шестак Ю. Г., Погорелов Ю. Н. Исследование и практическое использование гидрометаллургических методов извлечения скандия при комплексной переработке минерального сырья // Геотехнічна механіка. 2015. № 121. С. 214–226.
6. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Metallurgia, 1993. С. 303–307.
7. Барвинюк Н. Г. Экстракционное извлечение ионов железа и цинка при переработке твердых и жидких отходов / Н. Г. Барвинюк, Л. А. Воропаева, З. А. Суладзе // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: тезисы докладов IX Междунар. конф. Котону. Бенин, 13–19 сентября 2010 г. С. 404–406.
8. Воропанова Л. А. Исследования и разработки технологий переработки отходов предприятий цветной металлургии. Владикавказ: Изд-во «Мавр», 2013. С. 240–243.
9. Набойченко С. С. Процессы и аппараты цветной металлургии / С. С. Набойченко, Н. Г. Агеев, А. П. Дорошкевич и др. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 1995. 700 с.
10. Резник И. Д., Соболев С. И., Худяков В. М. Кобальт. М.: Машиностроение, 1995. Т. 2. С. 91–93.
11. Воропаева Л. А., Кокоева Н. Б. Экстракция ионов железа (III) из водных растворов трибутилфосфатом // Записки горного института. Металлургия и обогащение. Т. 213. СПб., 2015. С. 24–29.

УДК 542.61:546.631

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДА (ТОГДА) ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ЭКСТРАКЦИОННОМ ВЫДЕЛЕНИИ СКАНДИЯ

Г. В. Костилова, 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, получаемые в больших количествах при переработке бокситов по способу Байера и спекания с содой, накоплены в мире в количестве сотен миллионов тонн. При условии создания экономически выгодной технологии переработки они могут быть использованы в качестве сырья для получения такого редкого и дорогого металла, как скандий, содержание которого в красных шламах составляет от 0,001 до 0,01%.

Ранее было показано [1], что в качестве экстрагента, пригодного для проведения процесса селективного извлечения скандия, может быть использован тетраоктилдигликольамид (ТОДГА).

При этом предварительное выщелачивание красного шлама должно быть проведено азотной кислотой, что одновременно позволит практически полностью извлечь скандий в рафинат и не переводить в раствор, полученный после выщелачивания, основное количество железа, исходное содержание которого в красном шламе в пересчете на оксид составляет более 50%.

Были проведены исследования, направленные на поиск оптимальных условий процесса частичного растворения красного шлама в азотной кислоте. Наиболее эффективно, со степенью извлечения скандия в раствор более 90%, выщелачивание осуществлено при температуре 40 ± 5 °С в течение 10–15 минут при соотношении Т:Ж, равном 1:20, и использовании в качестве выщелачивающего агента 3 М раствора HNO_3 . В этом случае конечная концентрация азотной кислоты в растворе составляет ~2 М, степень извлечения в раствор железа не превышает 10%.

Исследована экстракция скандия и других элементов КШ из модельного раствора (табл. 1), близкого по составу к раствору после азотнокислого растворения КШ при соотношении в указанных условиях с учетом 20% растворения оксида железа.

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

Найдено, что оптимальной областью концентраций ТОДГА при использовании в качестве растворителя смеси 90% декана и 10% деканола является 0,05–0,1 М (табл. 2). Совместно со скандием в экстракт извлекаются редкоземельные элементы и кальций. Практически полное извлечение скандия наблюдали при минимальной концентрации ТОДГА. Величины коэффициентов разделения скандия и таких элементов, как Mg, Al, Ti, Fe, более 10^4 .

Таблица 2

Степень извлечения (E, %) элементов в зависимости от содержания ТОДГА в экстракте при использовании в качестве разбавителя смеси 90% декана и 10% деканола и экстракции из 1 М HNO_3

Элемент	[ТОДГА], моль/дм ³				
	0,05	0,075	0,10	0,15	0,20
	E, %				
Mg	<1	<1	<1	<1	<1
Al	<1	<1	<1	<1	<1
Ca	13,1	24,6	40,0	53,5	63,3
Sc	98,8	98,5	99,4	99,4	99,2
Ti	<1	<1	<1	<1	<1
Fe	<1	<1	<1	<1	<1
Y	99,2	98,8	99,6	99,6	99,5
La	43,9	58,4	71,7	79,7	85,0
Ce	60,8	73,9	83,8	89,0	91,7
Nd	86,9	92,5	96,6	98,1	98,2
Sm	96,9	97,6	98,9	99,2	98,7
Pb	2,2	5,0	8,9	13,4	18,4

Также была определена оптимальная область концентраций азотной кислоты (табл. 3). Практически полное извлечение скандия происходит во всем рассмотренном интервале кислотности. Степень извлечения в экстракт Mg, Al, Ti, Fe менее 1%. С увеличением концентрации HNO_3 увеличивается степень извлечения кальция в органическую фазу. Столь высокие величины коэффициентов распределения скандия при невысоких концентрациях HNO_3 , с одной стороны, позволяют снизить начальную концентрацию азотной кислоты для проведения процесса выщелачивания КШ, что уменьшит переход в раствор оксида железа. Однако, с другой стороны, не позволят провести реэкстракцию скандия водой, что требует поиска условий проведения этого процесса.

Полученные данные демонстрируют возможность организации экстракционного процесса селективного извлечения скандия из азотнокислых растворов, полученных после частичного вы-

щелачивания КШ, при использовании в качестве экстрагента ТОДГА методом простого противотока с соотношением объемов фаз О: В более 1:10 или методом полупротивотока с неподвижной водной фазой также при высоком соотношении потоков фаз.

Таблица 3

Степень извлечения (E, %) элементов в зависимости от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе при экстракции 0,1 М ТОДГА в смеси декана с 10% деканола

Элемент	[HNO ₃], моль/дм ³						
	0,05	0,106	0,5	0,98	2,01	3,9	5,76
E, %							
Mg	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Al	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ca	21,0	27,3	44,6	52,0	64,6	66,7	53,8
Sc	98,9	99,4	99,6	99,6	99,7	99,8	99,8
Ti	<1	<1	<1	<1	2,0	3,8	16,3
Fe	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Y	99,4	99,7	99,9	99,8	99,9	99,9	99,9
La	44,7	51,9	70,6	79,5	87,1	94,1	96,8
Ce	60,2	67,8	82,4	88,9	94,7	98,9	99,7
Nd	85,7	89,6	95,2	97,4	99,0	99,8	99,9
Sm	97,3	98,2	99,0	99,4	99,7	99,9	99,9
Pb	2,0	10,0	16,8	15,5	10,6	4,0	2,8

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ по Гранту № 18-29-24134 мк.

Список литературы

1. Костикова Г. В., Мальцева И. Е., Жилон В. И. Экстракционное извлечение скандия тетраоктилдигликольамином (ТОДГА) // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 297–298.

УДК 669.168

ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ НТМК ОТ ВТОРОЙ СТАДИИ ДУПЛЕКС-ПРОЦЕССА ВАНАДИЕВОГО ЧУГУНА НА СТАЛЬ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ВАНАДИЯ

А. Г. Крашенинин, Д. П. Ординарцев

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, agkrash@mail.ru)

Пентоксид ванадия, как и металлический ванадий в виде металла, ферросплавов и лигатур, имеет стратегическое значение для черной и цветной металлургии, аэрокосмической отрасли, нефтехимической и оборонной промышленности. В основном ванадий применяют как легирующий компонент для выплавки специальных сортов стали, как компонент титановых сплавов, а также в производстве люминофоров, керамических и композиционных материалов. Кроме того, ванадий является одним из наиболее перспективных компонентов для создания аккумуляторных батарей нового поколения.

Основным источником получения ванадия в России являются титаномагнетитовые руды, которые в виде концентрата плавкой в доменной печи перерабатываются в ванадийсодержащий чугуна на ПАО «ЕВРАЗ НТМК» (г. Нижний Тагил). Полученный ванадиевый чугун переплавляют на конвертерных печах в сталь дуплекс-процессом [1]. На первой стадии дуплекс-процесса конвертирования чугуна получают стальной полупродукт и ванадиевый шлак, содержащий до 16 масс. % ванадия, входящий в состав оксидных систем шлака [2]. Шлак отдельно скачивают, охлаждают, измельчают, сепарируют от магнитного железа и перерабатывают в пентоксид ванадия и ферросплавы по различным технологиям [3, 4, 5]. На второй стадии конвертирования в стальной полупродукт добавляют известняк и флюсовые присадки для десульфурации и дефосфорации металла [6]. В результате образуется два продукта – низкоуглеродистая сталь и шлак [2], содержащий в своем составе небольшое количество ванадия – до 2 масс. %, так называемый «стальной» шлак. Отвалы данного шлака частично перерабатываются для извлечения крупнокускового металлического железа, которое возвращают в процесс металлургической переработки. Остатки «стального» шлака складывают на специальном полигоне.

Для снижения негативного влияния на окружающую среду образований в виде отвалов «стального» шлака, содержащего ванадий в водорастворимом виде, и развития технологий, связанных с извлечением ванадия из техногенного некондиционного сырья, проведены поисковые исследования гидрометаллургической переработки «стального» шлака ПАО «ЕВРАЗ НТМК».

Вещественный состав шлака. Химический состав шлака, как естественной крупности (табл. 1), так и в зависимости от его крупности (табл. 2 и 3), определяли с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 2100 DV. Предел обнаружения составляет 0,0001 масс. %, погрешность измерения составляет 2–10 отн. % в зависимости от исходной концентрации определяемого элемента.

Таблица 1

Химический состав шлака естественной крупности, масс. %

V	Mn	Fe _{общ.}	Cr	Mg	Si	Ca	Al	Ti	S	P
1,71	1,46	38,51	0,28	5,78	4,0	36,23	1,96	0,6	0,11	0,48

Таблица 2

Фракционный и химический составы шлака (масс. %) после его отсева по крупности

Фракция шлака, мм	Содержание фракции, вес. %	V	Mn	Fe _{общ.}	Si	Ca	P	S
+10	9,41	1,80	1,71	30,9	3,74	25,38	0,66	0,1
–10 +5	34,12	1,7	1,63	31,1	3,99	25,64	0,68	0,097
–5 +2	38,12	1,67	1,51	30,5	3,99	26,7	0,66	0,097
–2	18,35	1,57	1,41	30,3	3,89	26,26	0,61	0,118
Σ	100							

Измельченная проба шлака естественной крупности весом 50 г была подвергнута «мокрой» магнитной сепарации. Магнитная часть шлака составила 86 масс. %, немагнитная – 14 масс. %. Результаты анализа химического состава магнитной и немагнитной частей (табл. 3) указывают на положительную динамику увеличения содержания ванадия, кремния, кальция, алюминия, титана, серы и снижение содержания железа, марганца, хрома и магния в немагнитной части шлака металлов. Этот положительный результат не дает желаемого эффекта обогащения сырья по ванадию из-за низкого выхода немагнитной фракции шлака по отношению к магнитной.

Таблица 3

Химический состав магнитной и немагнитной частей шлака, в масс. %

Фракция шлака	V	Mn	Fe _{общ.}	Cr	Mg	Si	Ca	P	Al	Ti	S
магнитная	1,78	1,65	28,81	0,24	7,43	4,25	24,85	0,56	1,25	0,75	0,107
немагнитная	2,39	0,93	19,32	0,19	4,2	5,49	31,7	0,77	1,68	1,03	0,126

Фазовый состав исходного неизмельченного шлака и распределение ванадия по фазам изучали на сканирующем микроскопе JeolJED 2300 с приставкой для энергодисперсионного анализа EDX, при максимальном напряжении 20 kV. Изучение фазового состава шлака проводили на визуально разнородных частях поверхности. Составы фаз, соответствующие точкам 001–005 (рис. 1), приведены в таблице 4.

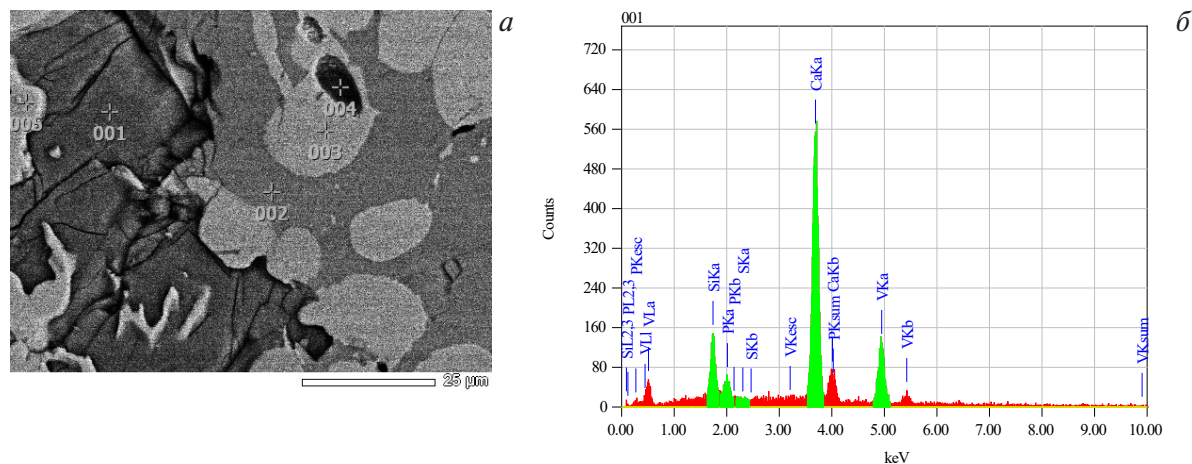


Рис. 1. Микрофотография (а) поверхности «стального» шлака с обозначением точек энергодисперсионного анализа и спектр (б) фазы, соответствующей точке 001 (для примера)

Таблица 4

Элементный состав фаз 001–005, в масс. %

№ точки	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Mn	Fe
001	—	—	—	12,53	4,23	0,14	59,77	—	23,34	—	—
002	—	—	3,66	1,78	—	—	47,16	3,55	1,83	—	42,03
003	—	—	0,62	—	—	—	1,47	—	0,04	1,71	96,17
004	—	—	0,15	1,36	1,00	—	30,36	0,34	6,59	1,64	58,56
005	20,88	7,42	—	0,19	—	—	2,52	0,02	0,54	1,71	66,72

Из полученных данных следует, что преобладающее количество ванадия в шлаке присутствует в виде ортованадата кальция с примесями Si, P, Fe, S. Химический анализ показал, что ванадий присутствует практически равномерно во всех фракциях шлака.

Подбор выщелачивающих агентов и проведение экспериментов по агитационному выщелачиванию шлака. Исходя из данных, полученных фазовой микроскопией, можно предположить, что большая часть ванадия находится в легко извлекаемом виде ванадатов кальция, и шлак не требует применения к нему какой-либо температурной обработки, например, окислительного обжига. Для выщелачивания ванадия из такого рода соединений и из более упорных ванадийсодержащих фаз, содержащих V^{+3} в сочетании с железом, кремнием или марганцем, применили водные растворы серной кислоты, пероксида водорода, а также их комбинацию.

Поисковые исследования по агитационному выщелачиванию ванадия проводили на пробах крупностью $-0,4$ и $-0,2$ мм, полученных после измельчения шлака естественной крупности.

В 200 см^3 дистиллированной воды добавили пробу шлака фракции $-0,4$ мм массой 50 г (табл. 5) и перемешали (Т:Ж = 1:4). В полученной пульпе показатель водородной активности рН составил 12. Без нагрева и при непрерывном перемешивании со скоростью 700 об/мин в пульпу подавали концентрированную серную кислоту ($\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$) и проводили замер рН. Конечной целью эксперимента являлось достижение устойчивой рН пульпы в диапазоне 0,8–1,2, что и было достигнуто. Удельный расход серной кислоты к твердому составил $1,17 \text{ кг H}_2\text{SO}_4$ на 1 кг шлака, к объёму исходной жидкости – $234,24 \text{ г/дм}^3$. Твердый остаток отмыли в воде при комнатной температуре в течение 1 часа. Вес сухого остатка – 62,6 г. Прирост массы сухого остатка произошел за счет образования в нем сульфата кальция (гипса). Общее извлечение ванадия в раствор составило 67,27%.

Состав шлака фракции –0,4 мм, масс. %

V	Mn	Fe	Cr	Si	Ca	Al	Ti	S
1,87	1,54	26,54	0,23	4,0	29,5	1,30	0,8	0,102

Следующий эксперимент по выщелачиванию проводили в обратном порядке. В приготовленный сернокислотный раствор с начальной концентрацией H_2SO_4 около $333,3 \text{ г/дм}^3$ при постоянном перемешивании подавали пробу шлака (50 г) фракции –0,4 мм при 25°C и Т:Ж, равном 1:4. По окончании подачи шлака в раствор рН пульпы составил –0,6. При последующем перемешивании проводили наблюдение за изменением рН пульпы с интервалом 20–60 мин. В процессе эксперимента рН нарастал и установился в интервале 1,4–1,5 через 220–240 минут от начала процесса и больше не менялся (рис. 2).

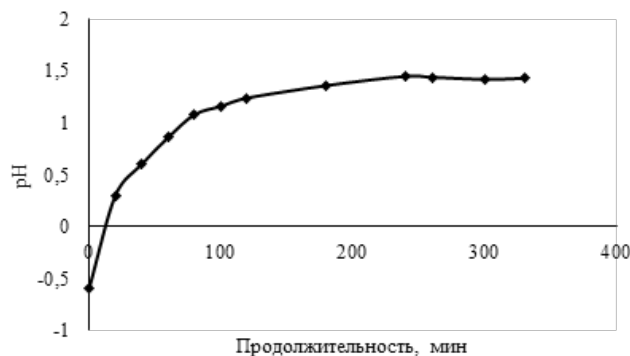
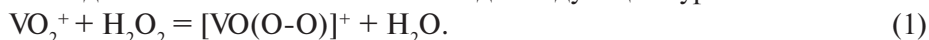


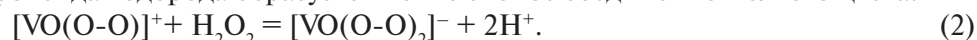
Рис. 2. Изменение рН пульпы от продолжительности выщелачивания

Во втором варианте выщелачивания достигнут более высокий показатель извлечения ванадия в выщелачивающий раствор, составивший 86,55%. При этом в обоих вариантах наблюдали низкую селективность перехода ванадия в раствор.

Для снижения расхода серной кислоты использовали в качестве выщелачивающего агента раствор серной кислоты с добавкой пероксида водорода. Практическое значение добавки пероксида водорода заключается в том, что он может способствовать более полному и эффективному протеканию процесса комплексообразования при комнатных температурах [7]. Реакция образования красного пероксокомплекса ванадия может быть записана в виде следующего уравнения:



В случае избытка пероксида водорода образуется комплексное соединение желтого цвета:



Подобным образом могут быть получены трипероксокомплексы и тетрапероксокомплексы. Однако данные комплексные соединения обладают устойчивостью только в сильноокислой среде, например, 1–2 М серной кислоты. Поэтому в экспериментах использовали раствор 0,5 М серной кислоты. При этом пробу шлака дополнительно измельчили и просеяли до фракции –0,2 мм (табл. 6).

Состав шлака фракции –0,2 мм, масс. %

V	Mn	Fe	Cr	Si	Ca	Al	Ti	S
1,83	1,54	27,54	0,31	4,74	40,71	1,34	0,53	0,12

Шлак выщелачивали разными по составу растворами при соотношении Т:Ж, равном 1:15, температуре 25°C (298 К), в течение 1–2 ч и при скорости перемешивания 700 об/мин (рис. 3):

– водным раствором H_2SO_4 с концентрацией H_2SO_4 55 г/дм^3 ($\text{pH} = 0,5$) с добавкой $2,1 \text{ г}$ (8 г/дм^3) пероксида водорода в виде 30%-ной H_2O_2 ;

– водным раствором серной кислоты с концентрацией H_2SO_4 55 г/дм^3 без добавления пероксида водорода;

– водным раствором пероксида водорода с концентрацией H_2O_2 5 масс. %.

Также выщелачивали огарок, полученный спеканием молотого шлака с бикарбонатом натрия при температуре 1273 К, в течение 4 ч водным раствором H_2SO_4 с концентрацией H_2SO_4 55 г/дм³.

Наилучшие результаты по извлечению ванадия из «стального» шлака в выщелачивающий раствор (на уровне 96,8 отн. %) достигнуты при применении водного раствора серной кислоты с раствором перекиси водорода.

Влияние температуры на процесс выщелачивания. Для того чтобы определить влияние температуры на процесс выщелачивания, построили зависимости степени выщелачивания от температуры для двух систем: H_2SO_4 – «стальной» ванадиевый шлак и H_2SO_4 – H_2O_2 – «стальной» ванадиевый шлак.

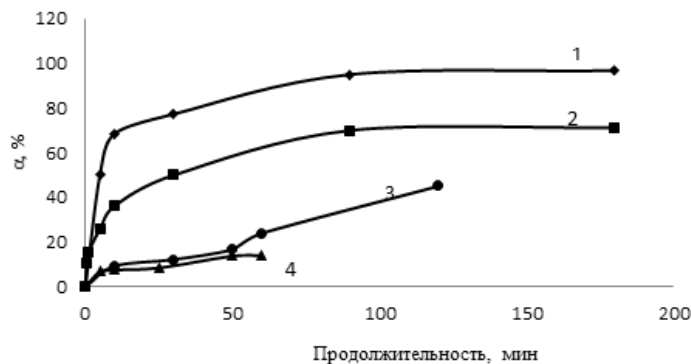


Рис. 3. Изменение степени выщелачивания ванадия от продолжительности опыта при использовании:
 1 – 55 г/дм³ H_2SO_4 , 8 г/дм³ H_2O_2 ; 2 – 55 г/дм³ H_2SO_4 ; 3 – 50 г/дм³ H_2O_2 ;
 4 – 55 г/дм³ H_2SO_4 (шлак, сплавленный с бикарбонатом натрия)

Чтобы это подтвердить, строили зависимость $1-(1-\alpha)^{1/3}$ от продолжительности процесса (τ), мин (рис. 4), поскольку процесс выщелачивания ванадия из стального шлака может быть описан следующим уравнением [9]:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = K_e \tau, \quad (3)$$

$$K_e = \frac{MK'c^n}{bd_0\rho}, \quad (4)$$

где K_e – коэффициент скорости диффузии, M – относительная молярная масса шлака, c – концентрация ванадия, b – стехиометрический коэффициент, d_0 – диаметр круглой частицы, ρ – плотность шлака, K' – кажущаяся скорость реакции; τ – продолжительность выщелачивания, мин; α – степень выщелачивания.

При расчетах не учитывали части кривых выщелачивания, выходящие на насыщение, и начальную часть, ограничивающуюся 0,1–5 минутами, которая соответствует смачиванию шлака и недостоверно фиксируется экспериментально.

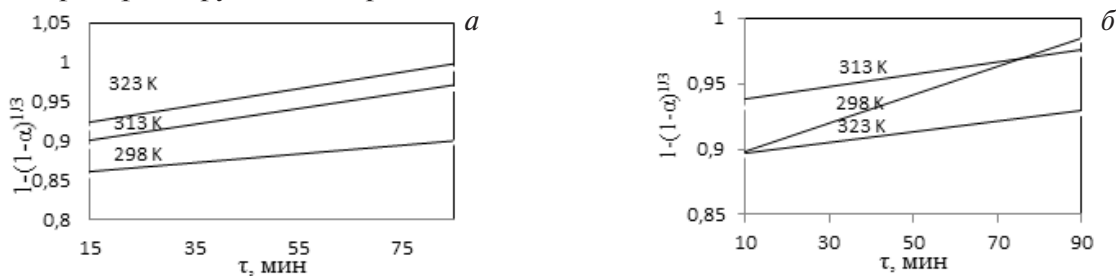


Рис. 4. Изменения $1-(1-\alpha)^{1/3}$ от τ при выщелачивании «стального» ванадиевого шлака при температурах 298, 313 и 323 К в растворах выщелачивания:
 55 г/дм³ H_2SO_4 (а), 55 г/дм³ H_2SO_4 с 8 г/дм³ H_2O_2 (б)

Приведенные зависимости удовлетворительно описаны линейными уравнениями, следовательно, коэффициент k_e можно считать постоянной величиной для процесса кислотного выщелачивания ванадия для заданной температуры. Этот коэффициент является постоянным для про-

цессов, протекающих при различных температурах. Следовательно, динамическая модель уменьшающегося ядра подходит для описания процесса выщелачивания.

Расчет энергии активации. Коэффициент скорости диффузии k_e вычисляли из экспериментальных зависимостей. Далее использовали полученное значение для вычисления энергии активации согласно теореме Аррениуса:

$$\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (5)$$

После интегрирования получали уравнение:

$$\lg K_e = C - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

Из этого уравнения может быть получена кажущаяся энергия активации.

Зависимости $\lg K_e$ от $1/T \cdot 10^3$ для двух различных растворов выщелачивания приведены на рисунке 5. Энергия активации процесса вычислена по уравнению (3) и уравнению для зависимости, приведенной на рисунке 5.

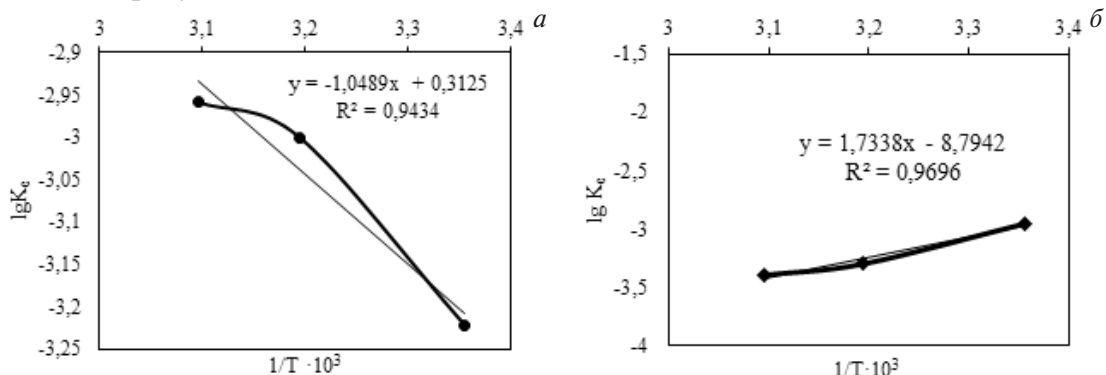


Рис. 5. Зависимости $\lg K_e$ от $1/T \cdot 10^3$ для процесса выщелачивания ванадия серной кислотой (а); а также серной кислотой и пероксидом водорода (б)

В случае использования в качестве раствора выщелачивания раствор серной кислоты с концентрацией 55 г/дм³ кажущаяся энергия активации составила 20,07 кДж/моль, что выше энергии активации процесса диффузии пограничного слоя, которая, согласно [9], составляет 13 кДж/моль. То есть в случае выщелачивания «стального» ванадиевого шлака растворами серной кислоты, скорость диффузии через пограничный слой не является ключевым фактором, определяющим эффективность процесса.

Таблица 8

Исходные данные для двух систем и значение энергии активации

C _{H₂SO₄} = 55 г/дм ³ – C _{H₂O₂} = 8 г/дм ³ – «шлак», Т:Ж = 1:15					
K_e	$\lg K_e$	$1/T \cdot 10^3$, К	T , К	Коэффициент в уравнении	E_a , кДж/моль
0,0005	–2,96	3,36	298	1,73	–33,18
0,0002	–3,30	3,19	313		
0,0001	–3,40	3,10	323		
C _{H₂SO₄} = 55 г/дм ³ – «шлак», Т: Ж = 1:15					
K_e	$\lg K_e$	$1/T \cdot 10^3$, К	T , К	Коэффициент в уравнении	E_a , кДж/моль
0,0006	–3,22	3,36	298	–1,05	20,07
0,001	–3,0	3,19	313		
0,0011	–2,95	3,10	323		

При использовании пероксида водорода и серной кислоты для выщелачивания ванадия из «бедного» ванадиевого шлака наблюдали другой характер процесса, о чем свидетельствует отрицательное значение энергии активации –33,18 кДж/моль. Отрицательное значение энергии активации может рассматриваться как некоторый кинетический критерий участия молекулярных комплексов в химическом процессе [10]. Именно наличие быстрых обратимых реакций ком-

плексообразования может приводить к наблюдаемой температурной зависимости и к величине полученной энергии активации, характеризующей этот процесс. Следовательно, в этих условиях, вероятно, пероксокомплекс ванадия образовывался, переводя ванадий в раствор, и распадался, оставляя ванадил-катион (VO_2^+) в растворе, с чем и связано отрицательное значение энергии активации. Также при выщелачивании ванадия в растворе образуются ионы ванадия (IV, V), и, помимо лиганда, пероксид водорода выступает в качестве окислителя. Именно поэтому пероксид водорода вводили с раствором выщелачивания в трехкратном избытке.

Заключение. Вещественный анализ состава «стального» шлака от второй стадии переработки ванадийсодержащего чугуна в конвертере дуплекс-процессом показал наличие в его составе магнитных и металлизированных фракций, а также соединений, содержащих в себе ванадий в пяти- и трехвалентной форме.

Поисковые исследования по агитационному выщелачиванию ванадия из «стального» ванадиевого шлака показали эффективность применения в качестве выщелачивающего агента водных растворов серной кислоты с концентрацией H_2SO_4 235 и 333 г/дм³ при различных способах подачи кислоты в процесс выщелачивания. Достигнутое извлечение ванадия в раствор (67 и 86%) является недостаточным, при этом выявляется низкая селективность извлечения ванадия в раствор и высокий расход серной кислоты.

Добавка пероксида водорода в количестве 5 масс. % в раствор серной кислоты ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 55$ г/дм³) повышает степень извлечения ванадия при температуре 298 К (25 °С) более чем на 25%. В этом случае величина энергии активации используется как критерий, позволяющий, с одной стороны, оценить энергетический барьер, с другой – предположить, что ключевым взаимодействием, определяющим эффективность выщелачивания, является реакция комплексообразования.

Использование в качестве раствора выщелачивания смеси водного раствора серной кислоты ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 55$ г/дм³) и пероксида водорода ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 8$ г/дм³) при соотношении Т:Ж = 1:15 и температуре 298 К позволяет достичь степени извлечения 96,8 отн. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке по теме № АААА-А19-119031190052-2 государственной программы НИОКР.

Список литературы

1. Смирнов Л. А., Дерябин Ю. А., Шаврин С. В. *Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов*. Челябинск: Metallurgy, 1990. 256 с.
2. Смирнов Л. А., Дерябин Ю. А., Носов С. К., Кузовков А. Я., Ильин В. И. *Конвертерный передел ванадиевого чугуна*. Екатеринбург: Сред.-Урал. кн. изд-во, 2000. 528 с.
3. Смирнов Л. А., Дерябин Ю. А., Филиппенков А. А. *Производство с использованием ванадиевых шлаков*. М.: Metallurgy, 1985. 126 с.
4. Рабинович Е. М., Мизин В. Г., Рабинович М. Е., Сирина Т. П., Красненко Т. И. *Комплексная переработка ванадиевого сырья*. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 246 с.
5. Халезов Б. Д., Ватолин Н. А., Крашенинин А. Г., Борноволокнов А. С. *Переработка конвертерных марганцовистых ванадиевых шлаков*. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2016. 186 с.
6. Бабенко А. А., Смирнов Л. А. *Теория и технология передела фосфористых чугунов в кислородных конвертерах*. Новосибирск: Академиздат, 2018. 244 с.
7. Вольнов И. И. *Пероксокомплексы ванадия, ниобия, тантала*. М.: Наука, 1987. 184 с.
8. Goto M., Roy B. C., Hirose T. *Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction* // *The Journal of Supercritical Fluids*. 1996. Т. 9. № 2. С. 128–133.
9. Qiu H. et al. *Dynamics study on vanadium extraction technology from chloride leaching steel slag* // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. Т. 42. № 4. С. 696–699.
10. Сергеев Г. Б., Батюк В. А. *Криохимия: монография*. М.: Добросвет, 2016. 296 с.

Раздел 6

СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ, ПОРОШКОВ, АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДИ И ЛАТУНИ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ В РАВНОКАНАЛЬНОЙ СТУПЕНЧАТОЙ МАТРИЦЕ С ИНТЕНСИВНЫМ ОХЛАЖДЕНИЕМ

И. Е. Волокитина

*(Карагандинский государственный индустриальный университет,
г. Темиртау, Казахстан, irinka.vav@mail.ru)*

Задача получения готовых металлических изделий высокой прочности является одной из основных для металлургов и машиностроителей. Известны многочисленные способы упрочнения металлов как на стадии плавки и литья, так и в процессе пластической деформации и термической обработки. В последние годы внимание научной среды посвящено относительно новому способу упрочнения металла – созданию образцов с субмикро- или наноразмерными структурами.

Известно, что измельчение зерен металла в условиях холодной деформации приводит к значительному увеличению прочностных характеристик материала. Согласно современным представлениям о механизме пластической деформации, упрочняющий эффект является следствием увеличения количества деформируемых зерен и ростом границ между зернами [1]. Исследование металлических материалов с субмикро- и нанокристаллической структурой является одной из основных тенденций развития современного материаловедения [2, 3]. Уменьшение размера кристаллитов металла до наноразмеров приводит к получению необычных физико-механических свойств. Наблюдается резкое увеличение прочностных характеристик образцов при относительно высокой пластичности, а для некоторых материалов – реализация эффектов низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности. Основной задачей использования субмикро- и нанокристаллических материалов является возможность замены дорогостоящих высоколегированных сплавов менее дорогими.

Получение структуры металла с размерами кристаллитов 1–10 мкм достигается достаточно просто применением различных термомеханических обработок [4]. Однако для получения субмикроскопической и наноструктуры были разработаны новые методы, получившие общее название «интенсивная пластическая деформация».

Большинство работ по получению материалов с субмелкокристаллической структурой проведено с использованием метода равноканального углового прессования [5–6]. Этот метод не позволяет достичь экстремальных степеней деформации и измельчения зерна образцов, но его несомненным преимуществом является возможность получения объемных заготовок. Несмотря на все свои преимущества, процесс равноканального углового прессования до сих пор не реализован в промышленных масштабах, и его исследование носит сугубо лабораторный характер. Также данный метод достаточно сложен технологически и до настоящего времени имеет очень ограниченное применение в прикладных технологических задачах. Проведенный анализ зарубежных и отечественных литературных источников показывает, что в большинстве случаев рост накопленной деформации при равноканальном угловом прессовании после 6–8 проходов не приводит к дальнейшему измельчению структуры.

Метод равноканального углового прессования также не дает возможности получения заготовок большой массы. Для получения длинномерных размеров разработаны совмещенные процессы, в которых равноканальное угловое прессование осуществляют совместно с прокаткой или с волочением [7, 8]. Однако достаточно большой экспериментальный опыт многих исследователей по применению совершенно различных способов интенсивной пластической деформации свидетельствует о том, что предельно достижимые размеры кристаллитов металла не могут быть получены значительно меньших размеров, чем 0,1 мкм.

С целью дальнейшего снижения размеров кристаллитов и достижения наноразмеров ведется поиск новых путей обработки металлов. В частности, предложен способ криогенной деформации

ции, когда процесс деформирования происходит при очень низких температурах [9]. Эффект достигается при условии, что и деформирующий инструмент, и деформируемый металл находятся при температурах ниже 120 К. Понятно, что результаты этих работ имеют научный интерес, но такой процесс практически не осуществим в широком промышленном производстве. Нами предложено совмещение интенсивной пластической деформации при комнатной температуре методом равноканального прессования с охлаждением деформированной заготовки жидким азотом сразу после выхода из матрицы. Теоретической основой такого способа обработки является представление о процессе пластического деформирования всех кристаллических тел как о физико-химическом превращении, сопровождающемся в процессе деформирования перекристаллизацией.

Для проведения эксперимента были изготовлены образцы из меди марки М1 (технически чистая медь) и латуни Л63. Образцы имели квадратное сечение 15×15 мм, соответствующее поперечному сечению каналов изготовленной для эксперимента равноканальной ступенчатой матрицы, и длину 70 мм. Образцы подвергали прессованию на гидравлическом прессе в матрице с углом стыка каналов 125° с кантовкой заготовки на 90° вокруг продольной оси. Перед опусканием заготовки в входной канал матрицы производили смазывание канала и пуансона графитовой смазкой (смесь машинного масла с графитом). Деформирование проводили при комнатной температуре.

В первой серии экспериментов каждую заготовку деформировали в канале РКУП матрицы при температуре 25 °С четырехкратным количеством проходов и с отбором образцов на анализ после каждого прохода. Во второй серии экспериментов после каждого обычного пропуска через матрицу заготовка попадала в емкость с жидким азотом.

Металлографический анализ полученных образцов проводили на оптическом микроскопе LEICA. Микроскоп предназначен для исследования фазового состава и структурных особенностей металлов и сплавов при увеличении до 1000 раз. Он оснащен приставкой для определения микротвердости отдельных фаз, приставкой для автоматической микрофотосъемки микроструктуры, а также программным обеспечением для определения балла зерна и количества фаз.

На рисунке 1 приведена микроструктура меди в исходном состоянии, а также после четырехкратного пропуска заготовки через равноканальную ступенчатую матрицу. Представлена микроструктура, полученная как без дополнительного охлаждения после пластической деформации, так и после охлаждения металла жидким азотом после каждого прохода.

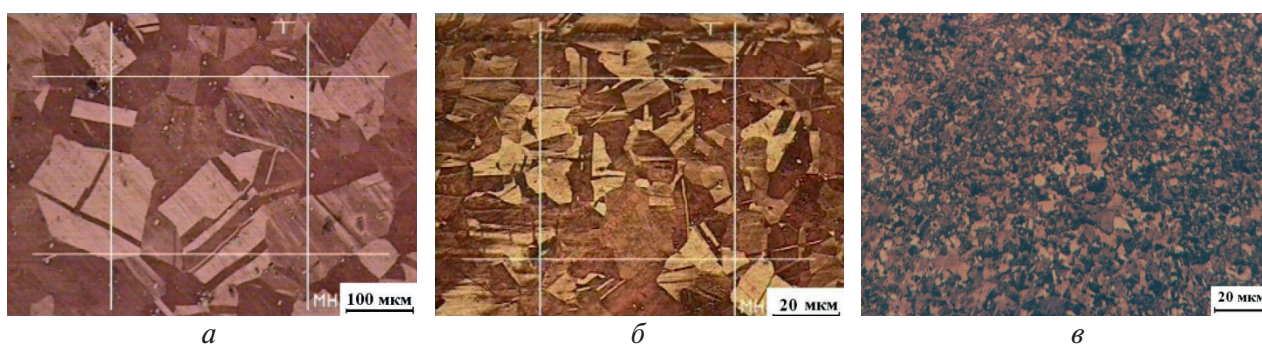


Рис. 1. Микроструктура меди в исходном состоянии (*а*) и после четырехкратного равноканального углового прессования: без дополнительного охлаждения (*б*) и после охлаждения жидким азотом (*в*)

В таблице 1 приведены сравнительные данные размеров зерен кристаллитов и микротвердости меди в исходном состоянии и после обработки. Анализ приведенных данных свидетельствует о том, что охлаждение меди жидким азотом после интенсивной пластической деформации методом равноканального углового прессования приводит к увеличению прочности, по сравнению с деформацией без охлаждения, от 3% за один проход до 15% за четыре прохода. Металлографический анализ меди после РКУП в ступенчатой матрице показал, что на начальной стадии прессования исходные зерна ориентируются под углом к оси образца, но при этом субструктура исходных зерен плохо вытравливается. После четвертого цикла структура представляла собой частично ячеистую, частично полигонизованную.

Приведенные результаты показывают, что наиболее интенсивное диспергирование зерен меди наблюдается в первых проходах, а при последующей обработке скорость уменьшения размеров зерен сокращается. Однако из анализа приведенных результатов изменения размера зерен кри-

сталлитов следует, что четырехкратная обработка меди РКУП не дает возможности получения субмелкокристаллической структуры, так как полученные средние размеры зерен (6 мкм) на порядок больше требуемых.

Таблица 1

Результаты деформирования меди в равноканальной матрице

Вид обработки	РКУП		РКУП с охлаждением жидким азотом	
	Твердость, МПа	Средний диаметр зерна, мкм	Твердость, МПа	Средний диаметр зерна, мкм
Исходное состояние	480	200	480	200
1 проход	503	94	518	67
2 проход	545	41	620	18
3 проход	607	22	713	9
4 проход	680	15	783	6

На рисунке 2 показана структура латуни Л63 в исходном состоянии и после четырехкратной обработки РКУП без дополнительного охлаждения и с охлаждением жидким азотом.

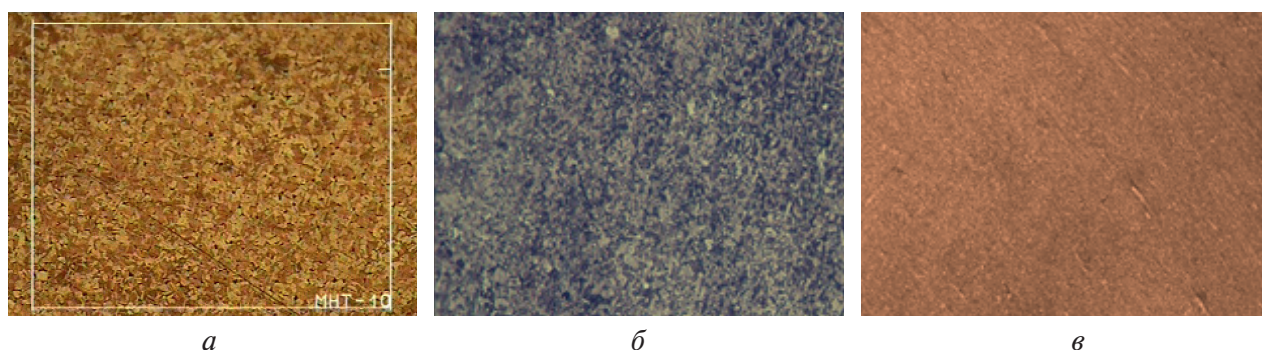


Рис. 2. Микроструктура латуни Л63 в исходном состоянии (а) и после четырехкратного равноканального углового прессования: без дополнительного охлаждения (б) и с охлаждением жидким азотом (в)

В таблице 2 приведены сравнительные данные размеров зерен кристаллитов и прочности латуни Л63 в исходном состоянии и после обработки в равноканальной матрице.

Таблица 2

Результаты деформирования латуни Л63 в равноканальной матрице

Вид обработки	РКУП		РКУП с охлаждением жидким азотом	
	Твердость, МПа	Средний диаметр зерна, мкм	Твердость, МПа	Средний диаметр зерна, мкм
Исходное состояние	450	70	450	70
1 проход	530	32	570	23
2 проход	583	13	628	8
3 проход	645	5	764	3
4 проход	716	2,2	832	0,8

Приведенные данные показывают, что охлаждение латуни Л63 азотом после деформирования в равноканальной угловой матрице уже после первого прохода дает увеличение прочности примерно на 10%, а после четвертого прохода разница в прочности составляет 16%. В отличие от результатов, полученных при обработке меди, четырехкратное прохождение образцами латуни Л63 равноканальной матрицы позволило снизить размер зерен металла до 0,8 мкм. Из сравнения результатов экспериментов, приведенных в таблицах 1 и 2, следует, что упрочнение латуни Л63 при одинаковых условиях деформирования происходит более интенсивно, чем у меди.

В целом проведенное исследование показало, что основной процесс измельчения структуры, вне зависимости от механизма пластичности, происходит в момент протекания пластического течения металла, а в дальнейшем происходит закрепление образовавшейся структуры. Сам факт

уменьшения конечного зерна в случае попадания образца после обработки в условия быстрого охлаждения (закалка жидким азотом) свидетельствует о том, что процесс пластичности осуществляется через физико-химическое превращение металла с перекристаллизацией.

Список литературы

1. Штремель М. А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация. Учебник для вузов. М.: МИСИС, 1997. 527 с.
2. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
3. Raab G., Valiev R., Lowe T., Zhu Y. Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP-Conform // Materials Science and Engineering. 2004. A. 382. P. 30–34.
4. Башнин Ю. А., Ушаков Б. К., Секей А. Г. Технология термической обработки. М.: Metallurgia, 1986. 424 с.
5. Волокитина И. Е., Курапов Г. Г. Влияние исходного структурного состояния на формирование структуры и механических свойств стали при РКУП // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. 2017. № 12 (750). С. 44–50.
6. Gholina A., Prangnell P. B., Markushev M. V. The effect of strain path on the development of deformation structures in severely deformed aluminium alloys processed by ECAP // Acta mater. 2000. V. 48. P. 1115–1130.
7. Naizabekov A., Volokitina I., Lezhnev S. et al. Structure and Mechanical Properties of AISI1045 in the Helical Rolling – Pressing Process // Journal of Materials Engineering and Performance. 2020. Vol. 29. № 1. P. 315–329.
8. Волокитина И. Е., Волокитин А. В. Эволюция микроструктуры и механических свойств меди в процессе «пресование – волочение» // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 9. С. 971–976.
9. Larbalestier D. C. and King H. W. Austenitic stainless steels at cryogenic temperatures 1 – Structural stability and magnetic properties // Cryogenics. 1973. V. 3. P. 160–168.

УДК 621.762.274:66.022.52

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ И КЛАССИФИКАЦИЕЙ

Н. Е. Агарова, Л. М. Яковлева, А. С. Монахов, А. Р. Давлетшин, Е. С. Захаров
(АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия, N. Agarova@elem.ru)

Медный электролитический порошок широко используется в различных областях машиностроения, металлургии и химической промышленности. В последние годы одним из наиболее перспективных металлических порошков, благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, стал тонкодисперсный порошок меди. К примеру, высокая электропроводность такого порошка позволяет использовать его в качестве проводящей пасты или экрана для защиты от электромагнитных полей.

Медный тонкодисперсный порошок изготавливают различными методами: распылением в атмосфере инертных газов, электрическим взрывом, осаждением из аммиачных и серноокислых растворов, электролизом и воздушной классификацией [1–6]. Один из наиболее распространенных способов – электролиз из серноокислого раствора, благодаря которому можно получать порошок с широким диапазоном крупности частиц: от 5 до 250 мкм. Средний размер частиц электролитических марок порошка, получаемых в промышленных условиях, составляет: для высокодисперсного ПМС-М(4) – от 15 мкм; для низкодисперсного ПМС-Н – до 71 мкм. Однако средний размер частиц тонкодисперсного порошка не должен превышать 10 мкм.

Представленная работа посвящена описанию способа получения медного порошка со средним размером частиц от 3 до 10 мкм на основе существующей технологии производства электролитического медного порошка.

Известно, что рост дендритных осадков на цилиндрическом электроде зависит от основных параметров электролиза: величины тока, коэффициента истощения, концентрации основного иона металла и диаметра катода [7]. Для получения развитой поверхности медного порошка используется добавка хлорид-ионов. Например, при получении электролитического порошка марки ПМЛ-0 добавляют до 10 мг/дм³ хлорид-ионов. Дальнейшее увеличение их концентрации

в электролите, содержащем серную кислоту, приводит к росту катодной поляризации, также при этом наблюдается снижение рабочей поверхности катода, а дендриты принимают игольчатую форму [8, 9].

Для получения тонкодисперсного порошка в лабораторных условиях было опробовано 2–5-кратное повышение концентрации хлорид-ионов в рабочих растворах при пониженном содержании ионов меди (II), в сравнении с рекомендованными для получения порошка ПМЛ-0 – от 7,5 до 9 г/дм³. Для этого проведено пять экспериментов при следующих содержаниях хлорид-ионов: 1 (для сравнения) – 6,2 мг/дм³; 2 – 53 мг/дм³; 3 – 48 мг/дм³; 4 – 40 мг/дм³; 5 – 20 мг/дм³. Длительность наращивания порошка составила 1 ч.

После наращивания порошка и его последующей сухой обработки были получены 5 образцов с содержанием фракции 5 мкм в диапазоне от 3 до 38%. Поскольку ни в одном из образцов не было достигнуто требуемого содержания мелкой фракции в 50%, то для ее отделения порошки дополнительно обработали в воздушно-центробежном классификаторе динамического типа Bradley MS-5. Для достижения требуемого фракционного состава порошка варьировали скорость вращения ротора и мощность вентилятора.

Определение гранулометрического состава медных порошков проводили на лазерном анализаторе Helos & Rodos с модулем воздушного диспергирования. Также были установлены их удельные поверхности и насыпные плотности. Характеристики минусовых фракций порошков, полученных при разных режимах классификации, представлены в таблице.

Таблица

Результаты экспериментов по классификации образцов медного порошка

Опыт	Скорость вращения ротора, об /мин	Мощность вентилятора, %	Выход мелкой фракции, %	$\omega_{5\text{мкм}}$, %	D ₁₀ , мкм	D ₅₀ , мкм	D ₉₀ , мкм	S _{уд} , см ² /г	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³
1	порошок до классификации			3,28	7,87	22,18	54,19	2450	0,81
	800	70	28,3	14,75	3,76	11,66	25,41	-	-
	1400	70	11,3	27,95	2,11	8,91	20,60	3000	1,16
	2000	70	2,7	26,95	2,17	8,76	20,60	2800	1,27
2	порошок до классификации			37,67	1,66	7,29	29,11	3400	1,34
	1000	70	22,7	56,14	1,27	4,34	12,04	4400	0,94
	1400	70	17,7	47,37	1,42	5,35	14,66	4200	0,83
	1600	70	16,0	62,72	1,18	3,92	9,94	4850	-
3	порошок до классификации			23,68	2,37	12,26	48,19	3050	0,92
	1400	70	16,7	54,96	1,29	4,43	12,49	4650	0,84
	1600	70	5,4	59,86	1,22	4,09	10,94	4650	0,83
	1800	70	4,9	62,26	1,19	3,94	10,41	4850	0,89
4	порошок до классификации			36,84	1,68	7,45	36,35	3800	1,28
	1000	90	35,6	56,00	1,27	4,35	10,96	4800	0,91
	1400	90	29,8	54,75	1,29	4,44	12,31	5250	0,90
	1800	90	18,4	62,24	1,19	3,94	10,30	5600	0,90
5	порошок до классификации			15,60	3,51	12,31	33,90	2700	1,03
	1200	30	0,9	44,85	1,47	5,74	16,32	4100	1,01
	1200	50	3,1	55,99	1,27	4,35	12,21	4800	0,98
	1200	70	14,6	49,80	1,37	5,03	13,41	4300	0,88
	1200	90	23,1	44,89	1,47	5,71	15,08	3900	0,85

Опыт 1 продемонстрировал, что в медном порошке с низким содержанием фракции 5 мкм (3,28%), полученном при условии наименьшего содержания хлорид-ионов в электролите, диаметр частиц D₅₀ после его классификации снизился с 22,18 до 8,76 мкм. При этом выход фракции 5 мкм составил всего 2,7%. Увеличение доли фракции 5 мкм в порошках до классификации до 15,60–37,67% было отмечено в опытах 2–5 при повышении содержания хлорид-ионов в ра-

бочих растворах до 20–53 мг/дм³. При этом диаметр частиц D_{50} в данных порошках варьировался от 7,29 до 12,3 мкм. После классификации порошков из опытов 2–5 параметр частиц D_{50} снизился до диапазона от 3,67 до 5,71 мкм, в зависимости от режимов работы оборудования.

После анализа полученных результатов было выявлено, что с увеличением скорости вращения ротора и мощности вентилятора на уровне 70% от номинальной содержание фракции размером 5 мкм увеличивается, а размер частиц D_{50} уменьшается. Снижение доли минусовой фракции при этом имеет степенной характер.

Зависимости отношения содержания фракции 5 мкм в порошке после классификации к аналогичному показателю до классификации ($\omega_{5\text{ мкм}}^{\text{П}}/\omega_{5\text{ мкм}}^{\text{ИСХ}}$) от скорости вращения ротора при одинаковой мощности вентилятора (70%) демонстрируют, что при увеличении удельной поверхности исходного порошка эффективность его классификации снижается (рис. 1). Кроме этого, восходящий вид представленных кривых свидетельствует об увеличении эффективности классификации при ускорении вращения ротора.

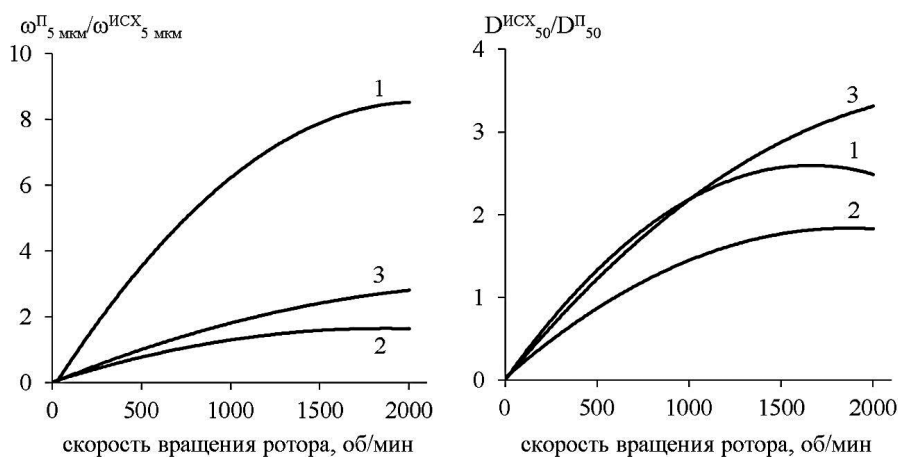


Рис. 1. Эффективность классификации порошка по критериям $\omega_{5\text{ мкм}}^{\text{П}}/\omega_{5\text{ мкм}}^{\text{ИСХ}}$ (а) и $D_{50}^{\text{ИСХ}}/D_{50}^{\text{П}}$ (б) при разных скоростях вращения ротора и мощности вентилятора 70%. Для опытов 1–3: 1 – 2450 г/см²; 2 – 3400 г/см² и 3 – 3050 г/см²

Изменение отношения размеров частиц D_{50} в порошке до классификации к аналогичным показателям после классификации ($D_{50}^{\text{ИСХ}}/D_{50}^{\text{П}}$) указывает на то, что повышение скорости вращения ротора (мощность вентилятора 70% от номинальной) способствует эффективности классификации. Следует отметить, что при данных условиях наименьшая эффективность операции наблюдается для медного порошка с удельной поверхностью 3400 см²/г.

Эксперименты по определению влияния изменения мощности вентилятора на классификацию медного порошка продемонстрировали, что при ее увеличении с 70 до 90% от номинальной доля минусовой фракции увеличилась в среднем на 13%, а гранулометрический состав порошка при этом изменился незначительно.

Во время проведения опыта 5 было установлено, что при увеличении мощности вентилятора с 30 до 90% от номинальной и при скорости вращения ротора 1200 об/мин доля минусовой фракции возрастает с 0,9 до 23,1%. Максимальное содержание фракции размером 5 мкм (55,99%) и минимальный размер частиц D_{50} (4,35 мкм) были получены при мощности вентилятора 50%. Однако для повышения эффективности процесса и увеличения доли мелкой фракции целесообразно все же увеличивать мощность вентилятора до 90%.

По результатам работы определено, что оптимальный диапазон удельной поверхности порошка для проведения его классификации составляет 2800–3100 см²/г, а средний размер частиц – от 9 до 12 мкм. Состав электролита для получения такого порошка: концентрация ионов меди от 7,5 до 9 г/дм³, хлорид-ионов – от 35 до 55 мг/дм³.

На рисунке 2 представлена фотография медного порошка после классификации, полученная при помощи электронного сканирующего микроскопа Vega 3 Tescan. Структура порошка – игольчатые дендриты.

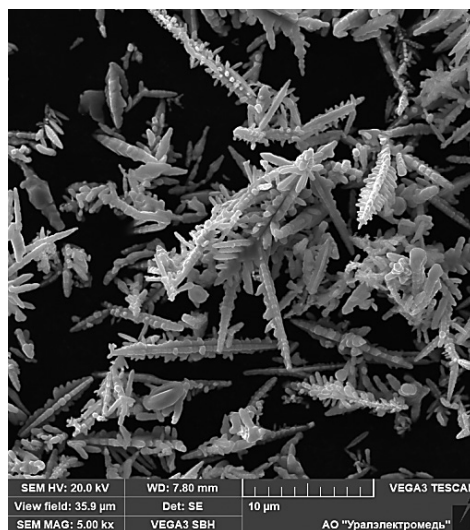


Рис. 2. Структура медного порошка после воздушной классификации ($D_{50} = 4$ мкм)

Таким образом, в лабораторных условиях была подтверждена возможность получения тонкодисперсного медного порошка со средним размером частиц 3–10 мкм электролитическим способом при условии повышенного содержания хлорид-ионов в электролите. В результате экспериментов по разделению порошка на воздушно-центробежном классификаторе было установлено, что его удельная поверхность до классификации должна находиться в пределах 2800–3100 см²/г, а средний размер частиц – в пределах 9–12 мкм. Для получения такого порошка электролит должен содержать 7,5–9 г/дм³ ионов меди и 35–55 г/дм³ ионов хлора. Требуемый размер частиц может быть получен при скоростях вращения ротора классификатора в диапазоне 1000–2000 об/мин и мощности вентилятора в диапазоне 70–90% от номинальной. Описанный способ получения тонкодисперсного медного порошка реализован в АО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма).

Список литературы

1. Pat. CN101279377A. Method for preparing spherical superfine copper powder / Y. Li [et al.]. Publ. 08.10.2008.
2. Pat. U1600KZ. Способ получения ультрадисперсного порошка меди / К. А. Бешов [et al.]. Publ. 15.08.2016.
3. Внуков А. А., Рослик И. Г., Чигиринец Е. Э. Оптимизация факторов процесса электролиза с целью получения ультрадисперсного медного электролитического порошка // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сб. тр. международного симпозиума. Ч. 1. Минск. 2011. С. 87–92.
4. Pat. TW201726980A. Method for producing copper powder, and method for producing conductive paste using the same / Y. Yamashita, H. Okada. Publ. 01.08.2017.
5. Yue S. X. [et al.]. Influence of surfactant interaction on ultrafine copper powder electrodeposition // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 2019. Vol. 50. P. 856–863.
6. Pat. JP2000080408A. Production of fine copper powder / K. Hanawa, K. Takahashi. Publ. 21.03.2000.
7. Останина Т. Н., Мурашова И. Б., Кузьмина Е. Е. Динамика роста дендритных осадков свинца на цилиндрическом электроде // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 11. С. 1329–1333.
8. Jasim S. A., Mohsin A.-K., Mohsin A. A.-K. Production of copper powder from ores by electrodeposition process // Journal of University of Babylon for Engineering Sciences. 2019. Vol. 27. P. 233–241.
9. Артамонов В. П., Помосов А. В. О влиянии ионов хлора на катодную поляризацию в серноокислых растворах меди // Электрохимия. 1976. № 8. С. 1331–1334.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЖИДКОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОТХОДОВ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ

*А. Н. Пестряков, Е. Н. Колобова, Е. Г. Пакриева, Д. Ю. Герман, А. Р. Григорьева, А. Горбунова
(Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, pestryakov2005@yandex.ru)*

Глобальный рост потребления энергии, истощение легкодоступных запасов ископаемого топлива и экологические проблемы показывают настоятельную необходимость производства топлива и химических веществ на основе возобновляемого сырья. Потенциальные возможности биомассы как ценного источника энергетического, биологического и химического сырья используются далеко не в полной мере. Это связано с тем, что разработанные до настоящего времени процессы химической переработки биомассы по эффективности значительно уступают нефтехимическим процессам. В связи с этим развитие новых путей и методов переработки биомассы в топливо и химические продукты имеет важное значение для любой стратегии устойчивого развития энергетики и промышленности. Одним из таких примеров является селективное окисление спиртов, которые в больших количествах содержатся в продуктах переработки биомассы, в ценные карбонильные и карбоксильные соединения, этот процесс 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, таких 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.%. В качестве предшественника золота использовали $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich). Образцы Au/TiO_2 и Au/M/TiO_2 готовили методом контролируемого осаждения с мочевиной в отсутствие света. Модифицирование проводили путем пропитки оксида титана водными растворами нитратов: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich). Растворы готовили исходя из молярного соотношения $\text{Ti/M} = 40$.

Измерение удельной поверхности образцов проводили на анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Морфологию образцов и размер нанесенных частиц золота исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (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, изготовленной по индивидуальному заказу с использованием Phoibos 150 WAL полусферического анализатора и μ -FOCUS 500 источника рентгеновских лучей с использованием немонахроматического Al-K α рентгеновского излучения. 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 см³ 0,1 М раствора н-октанола в н-гептане, соотношение н-октанол/металл = 100 моль:1 моль, расход кислорода 30 см³/мин. Реакцию проводили в течение 6 ч.

Изучение структурных свойств и морфологии катализаторов. Для изучения фазового состава каталитических систем был применен рентгенофазовый анализ. Анализ дифрактограмм показал отсутствие рефлексов, относимых к золоту и модификаторам, что указывает либо на небольшие

размеры частиц золота и оксидов металлов (менее 3–4 нм, т. е. меньше порога чувствительности РФА-метода), либо на их рентгеноаморфную структуру.

Для изучения характера распределения и размеров частиц золота в исследуемых $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ системах, предварительно обработанных в атмосфере водорода или кислорода при $T = 300^\circ\text{C}$, был использован метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с большим углом кольцевого темного поля STEM-HAADF.

На первый взгляд, при анализе полученных результатов не наблюдается прямая корреляция между средним размером частиц Au и каталитической активностью образцов. Тем не менее наиболее активный 0,5% $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2_{\text{O}_2}$ образец имеет наименьший средний размер частиц золота и самый узкий диапазон их распределения среди исследованных образцов (рис. 1). В то же время наименее активный 0,5% $\text{Au}/\text{TiO}_2_{\text{H}_2}$ катализатор имеет наибольший средний размер частиц и самый широкий диапазон их распределения.

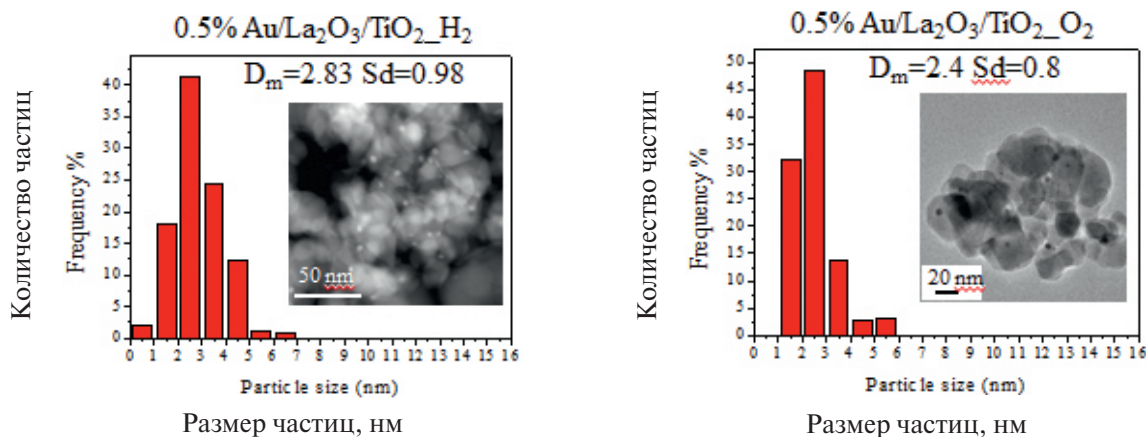


Рис. 1. Распределение частиц золота по размерам и ПЭМ/СПЭМ микрофотографии на примере образца 0,5% $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Кроме этого, прослеживается прямая зависимость между активностью и средним размером частиц золота в пределах одной и той же концентрации и предварительной обработки, например, в серии образцов: 0,5% $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2_{\text{O}_2} > 0,5\% \text{Au}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2_{\text{O}_2} > 0,5\% \text{Au}/\text{TiO}_2_{\text{O}_2}$ и 4% $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2_{\text{H}_2} > 4\% \text{Au}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2_{\text{H}_2} > 4\% \text{Au}/\text{TiO}_2_{\text{H}_2}$, каталитическая активность увеличивается с уменьшением среднего размера частиц золота.

Стоит также отметить, что распределение наночастиц золота по размеру свидетельствует о том, что наиболее активные обработанные кислородом образцы с 0,5% Au имеют меньшее количество металлических наночастиц с размерами от 0,5 до 1 нм по сравнению с наночастицами, обработанными в водороде. Очевидно, это объясняется более легкой окисляемостью небольших металлических кластеров, которые не образуются (или образуются в меньшем количестве) при предварительной обработке в O_2 , в данных образцах золото преимущественно находится в ионном состоянии (Au^+ или $\text{Au}_n^{\delta+}$).

Изучение электронных свойств и стабильности катализаторов. Методом РФЭС изучено электронное состояние золота в наиболее и менее активных катализаторах с точки зрения используемого носителя, то есть Au, нанесенного на немодифицированную и La-модифицированную поверхность диоксида титана, соответственно, с различным содержанием золота и средами обработки (табл.). Обнаружено, что золото на поверхности носителя находится в трех различных состояниях: ионы Au^+ и Au^{3+} и нейтральные наночастицы. Как видно из таблицы, относительная атомная концентрация состояний зависит от природы носителя, содержания золота и условий предварительной обработки. В образцах с наименьшим содержанием активного металла золото после окислительной и восстановительной обработок присутствует в двух состояниях: металлическом (Au^0) с $E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = 84,2$ эВ и в виде однозарядных ионов (Au^+) с $E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = 85,4$ и 85,5 эВ соответственно. В образцах с более высокой концентрацией золота эти состояния также присутствуют, однако в случае менее активных немодифицированных образцов другое состояние, связанное с трехзарядным золотом (Au^{3+}) с $E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = 86,8$ эВ, появляется в спектре образца 4% $\text{Au}/\text{TiO}_2_{\text{H}_2}$.

Влияние содержания золота (0,5 или 4 масс. %) и окислительно-восстановительной обработки (H_2 или O_2) на вклад различных электронных состояний золота, рассчитанный по РФЭС для образцов Au/TiO_2 и $Au/La_2O_3/TiO_2$, и на их каталитическую активность в окислении октанола

Образцы	Au ^(0, 1+ or 3+) содержание в образцах, %			Конверсия 1-октанола после 6 часов, %
	Au ⁰	Au ¹⁺	Au ³⁺	
0,5% Au/TiO ₂ -H ₂	91	9	0	3
0,5% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ -H ₂	80	20	0	37
0,5% Au/TiO ₂ -O ₂	84	16	0	17
0,5% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ -O ₂	65	35	0	63
4% Au/TiO ₂ -H ₂	74	15	11	11
4% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ -H ₂	81	19	0	40
4% Au/TiO ₂ -O ₂	89	11	0	6
4% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ -O ₂	83	17	0	29
0,5% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ -O ₂ 15	87	13	0	11
0,5% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ -O ₂ 6h	87	13	0	31
0,5% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ -O ₂ H ₂	87	13	0	34

При сопоставлении РФЭС и каталитических результатов (табл.) можно увидеть прямую корреляцию между поверхностной концентрацией одновалентных ионов золота, а также металлического золота и каталитической активностью образцов в окислении 1-октанола. Таким образом, наиболее активный катализатор (0,5% Au/La₂O₃/TiO₂, предварительно обработанный в O₂) имеет самую высокую поверхностную концентрацию Au⁺ и самую низкую поверхностную концентрацию Au⁰. Увеличение поверхностной концентрации одновалентного золота с одновременным уменьшением поверхностной концентрации металлического золота приводит к увеличению каталитической активности образцов в окислении 1-октанола. Кроме того, следует отметить, что для образцов с близкими каталитическими характеристиками, в частности 0,5% Au/La₂O₃/TiO₂-H₂ и 4% Au/La₂O₃/TiO₂-H₂, вклад Au⁺ также практически не изменился.

Вклад однозарядных ионов золота был определен с помощью ТПВ, а именно по площади пика поглощения водорода в температурном диапазоне 500–650 °С, которая составляла всего 25–35 мкмоль/г, что соответствует 12–15% от общего количества золота (204 мкмоль/г). Оставшиеся 20–23% ионов золота нестабильны и восстанавливаются во время реакции. Наблюдать эти формы золота можно на ТПВ профилях в области низких температур (до 200 °С).

Для более детального изучения электронного состояния золота в исследуемых катализаторах, а также оценки силы и стабильности центров адсорбции был использован метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО (рис. 2). При этом адсорбцию СО проводили при давлениях 5, 20 и 50 Торр, что позволило оценить силу данных центров. Чистые носители не имели полос поглощения адсорбированного СО в данной области спектра в рассмотренных условиях.

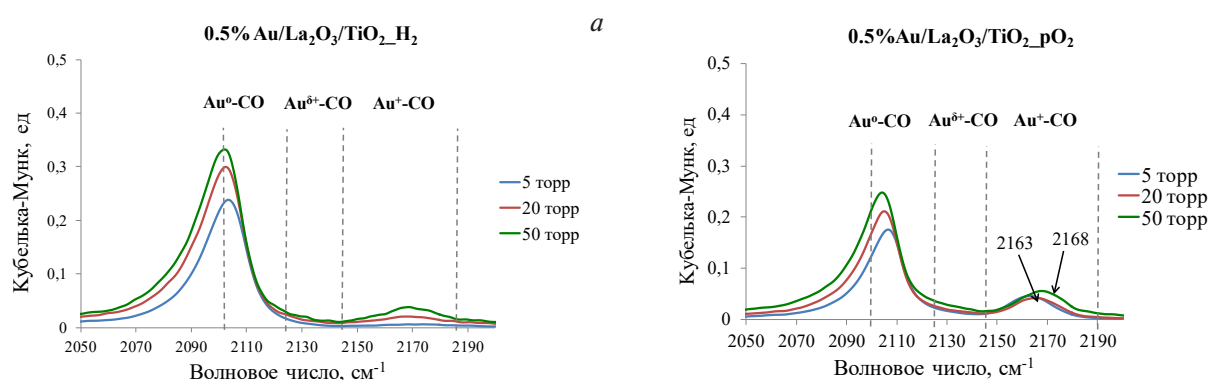


Рис. 2. ИК-спектры СО, адсорбированного на катализаторах 0,5% Au/La₂O₃/TiO₂, предварительно обработанных при 300 °С в течение 1 часа в атмосфере H₂ или O₂, полученные при разных давлениях СО – 5, 20, 50 Торр

Выводы. Показано, что совместное влияние содержания золота, природы (модификатора) носителя и атмосферы предварительной обработки в первую очередь реализуется посредством изменения кислотно-основных свойств носителя, следствием чего является изменение электронного состояния золота, что в конечном счете проявляется в изменении каталитических свойств (активность и селективность) золотосодержащих систем в процессе жидкофазного окисления 1-октанола. Это позволило определить параметры, позволяющие влиять на вклад того или иного электронного состояния золота на поверхности (модификатора) носителя и, соответственно, влиять на активность и селективность золотосодержащих катализаторов в процессе окисления 1-октанола.

Установлена прямая корреляция между каталитической активностью и содержанием Au^+ ($Au^{\delta+}$) состояний во всех сериях, доказывая то, что ионы Au^+ являются активными центрами исследованных катализаторов в жидкофазном окислении 1-октанола. Концентрация, стабильность и сила этих центров существенно зависят от природы носителя и атмосферы предварительной обработки. Наиболее сильные и стабильные Au^+ ($Au^{\delta+}$) состояния формируются на поверхности La-модифицированного TiO_2 посредством их локализации на сильных основных центрах Льюиса. Установлено, что немаловажную роль играют также атмосфера предварительной обработки и концентрация золота: в случае 4 масс. % Au образцов наиболее стабильные Au^+ -центры образовались после предварительной обработки в атмосфере H_2 , для образцов с содержанием золота 0,5 масс. % – после предварительной обработки в атмосфере O_2 .

Установлены причины дезактивации исследуемых систем в процессе окисления 1-октанола – восстановление части Au^+ ($Au^{\delta+}$) состояний. Полученные данные подтвердили катионную природу активного центра.

Показано, что каталитические системы на основе наночастиц золота, нанесенных на La-модифицированный TiO_2 , являются перспективными катализаторами селективного жидкофазного окисления 1-октанола.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24037.

Список литературы

10. Corberán V. C., González-Pérez M. E., Martínez-González S., Gómez-Avilés A., Green oxidation of fatty alcohols: Challenges and opportunities // *Appl. Catal. A*. 2014. 474. P. 211–223.
11. Tojo G., Fernández M., Oxidation of primary alcohols to carboxylic acids: a guide to Current Common Practice. (Ed.: G. Tojo), Springer, New York, 2006. 286 p.
12. Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Hutchings G. J. Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles // *Chem. Sci*. 2012. 3 (1). P. 20–44.
13. 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. Supported Gold Nanoparticles as Reusable Catalysts for Oxidation Reactions of Industrial Significance // *ChemCatChem*. 2017. 9. P. 1211–1221.
14. Overbury S., Schwartz V., Mullins D., Yan W., Dai S. Evaluation of the Au size effect: CO oxidation catalyzed by Au/ TiO_2 // *J. Catal*. 2006. 241 (1). P. 56–65.
15. Hashmi A. S. K., Hutchings G. J., Gold Catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2006. 45. P. 7896–7936.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНОГО И СУБСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЙ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА TiZrHfNbV В ПРОЦЕССЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА ПРИ 400 °С

С. Х. Эстемирова, С. А. Упоров, Е. В. Стерхов

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, esveta100@mail.ru)

В последнее время исследователи уделяют значительное внимание высокоэнтропийным сплавам (ВЭС) из-за их выдающихся свойств, таких как высокая твердость и прочность, хорошая термостойкость, высокая устойчивость к окислению, износу и коррозии [1, 2]. Хорошо известно, что свойства материалов зависят не только от химического состава, но и от микроструктуры: размеров и формы кристаллитов, наличия дефектов, таких как дислокации, текстура, напряжения I, II и III рода, дефектов упаковки и др. Поэтому оптимизацию свойств необходимо проводить не только на уровне химического состава, но и с помощью модификации микроструктуры.

Настоящая работа является частью комплексного исследования структуры и физико-химических свойств новых ВЭС и направлена на изучение фазовой, структурной и микроструктурной устойчивости в широком температурном диапазоне. Данный этап, в частности, включал изучение фазового и микроструктурного состояний, формирующихся при отжиге (400 °С) в течение некоторого временного интервала. Температурный диапазон вблизи 400 °С является актуальным в контексте создания жаропрочных ВЭС для тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), используемых в реакторах нового поколения [3].

Сплав TiZrHfNbV был синтезирован из металлов чистотой $\geq 99,99\%$, взятых в эквипомных соотношениях, методом многократной электродуговой плавки в атмосфере очищенного гелия. Полученные образцы отжигали в запаянных вакуумированных ампулах при температуре 400 °С в течение 10 и 18 часов. Для проведения послойного анализа с поверхности образцов последовательно удалялись слои некоторой толщины с помощью абразива. Толщину удаленного слоя измеряли цифровым микрометром. Фазовый состав и параметры микроструктуры анализировали с помощью рентгеновского дифракционного анализа (Shimadzu XRD-7000). Анализ физического уширения линий проводился в предположении, что оно вызвано малыми размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажениями. В общем случае средний размер ОКР может быть вычислен по формуле Шеррера: $D_{hkl} = n\lambda / (b \cos Q_{hkl})$, а средняя величина микроискажений по формуле Стокса-Уилсона: $\varepsilon = \beta / 4 \operatorname{tg} Q_{hkl}$, где n – константа, связанная с формой частиц; λ – длина волны излучения, Q_{hkl} – брэгговский угол. Если уширения вызваны только малым размером кристаллитов, можно использовать формулу Шеррера, анализируя пик, находящийся в малых углах. Если причиной уширения являются только микроискажения, используют формулу Стокса-Уилсона. В случае, когда необходимо учесть оба фактора, наиболее часто используют построение Уильямсона-Холла. В рамках этого подхода предполагается, что уширения, связанные с малым размером ОКР и наличием микродеформаций, суммируются и соотношение приобретает вид: $\beta = 4\varepsilon \operatorname{tg} \Theta + \lambda / (D \cdot \cos \Theta)$.

Для определения причин уширения в каждом отдельном случае выполняли анализ отношения полуширины линий разных порядков от одной плоскости – (110) и (220). При наличии только микроискажений выполняется соотношение – $\beta_{(220)} / \beta_{(110)} = \operatorname{tg} \Theta_{(220)} / \operatorname{tg} \Theta_{(110)}$; а только малых размеров ОКР – $\beta_{(220)} / \beta_{(110)} = \sec \Theta_{(220)} / \sec \Theta_{(110)}$. Если уширения вызваны обоими этими факторами, отношение находится между отношением секансов и тангенсов.

Рентгеновским дифракционным анализом было установлено (рис. 1), что сплав TiZrHfNbV, полученный методом дуговой плавки, кристаллизуется в объемно-центрированной кубической структуре (ОЦК, пр. гр. Im-3m). Интерметаллидов или чистых металлов обнаружено не было. В той же ОЦК-структуре кристаллизуются чистые металлы Nb и V, а также при высоких температурах – Ti, Zr, Hf. Таким образом, полученный сплав является неупорядоченным твердым раствором с ОЦК-структурой и отвечает требованиям ВЭС.

Расщепление линий на дифрактограмме вызвано наличием фракций с различным размером кристаллитов, смещение более широких пиков в сторону меньших углов связано с увеличением

параметра элементарной ячейки. Постоянная кристаллической ячейки фракции «ОЦК 1» равна 0,3377 нм, средний размер ОКР ~21 нм; для «ОЦК 2» – 0,3358 нм и ~76 нм соответственно. В сплаве наблюдается текстурирование кристаллитов обеих фракций по крайней мере в двух кристаллографических направлениях [200] и [311].

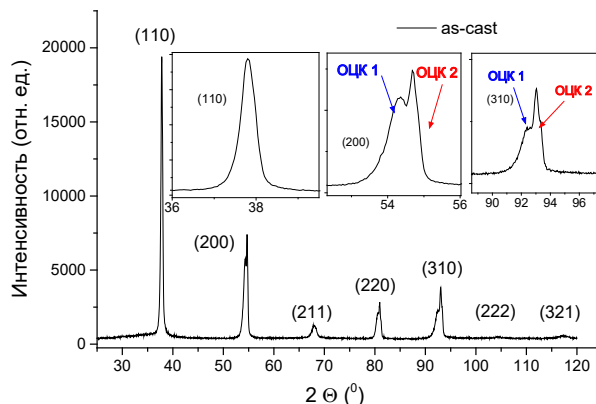


Рис. 1. Дифрактограмма исходного образца TiZrHfNbV; на вставках показаны укрупненные фрагменты с брегговскими линиями (110), (200) и (310)

После отжига в течение 10 часов при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ фазовое состояние сплава не изменилось. На рисунке 2 схематично показан анализируемый слиток TiZrHfNbV, отожженный в течение 10 часов; толщина удаляемых слоев показана с помощью выносок.

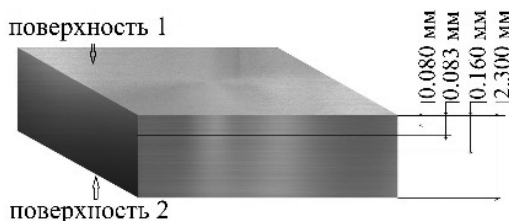


Рис. 2. Схематическое изображение образца TiZrNbHfV после отжига ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение 10 часов с указанием анализируемых слоев

Рентгеновские дифрактограммы верхней и нижней поверхностей, а также слоев, полученных на разной глубине, представлены на рисунке 3. При переходе от поверхностного к внутренним слоям характер дифракционной картины изменяется. В поверхностном слое наблюдается расщепление кубической ОЦК-структуры на фракции с различным размером зерна. Отчетливо видно смещение более широких пиков в сторону меньших углов. Эффект связан с увеличением параметра элементарной ячейки.

Увеличенная элементарная ячейка может быть результатом либо измененного химического состава (закон Vegarda), либо «заморозки» терморасширенного состояния кристаллитов при закалке образца. Дифракционные линии внутренних слоев, а также противоположной стороны образца описываются только одной ОЦК-фазой. Анализ ширины пиков показал, что в поверхностном слое уширение вызвано преимущественно малыми размерами ОКР. Во внутренних слоях и на противоположной поверхности образца вклад в уширение вносят оба фактора: как малость ОКР, так и микродеформации (табл. 1). Разброс значений постоянной решетки в различных слоях свидетельствует о наличии областей с различающимся межплоскостным расстоянием, что свидетельствует о недостигнутом состоянии равновесия в образце при данной температуре и продолжительности отжига.

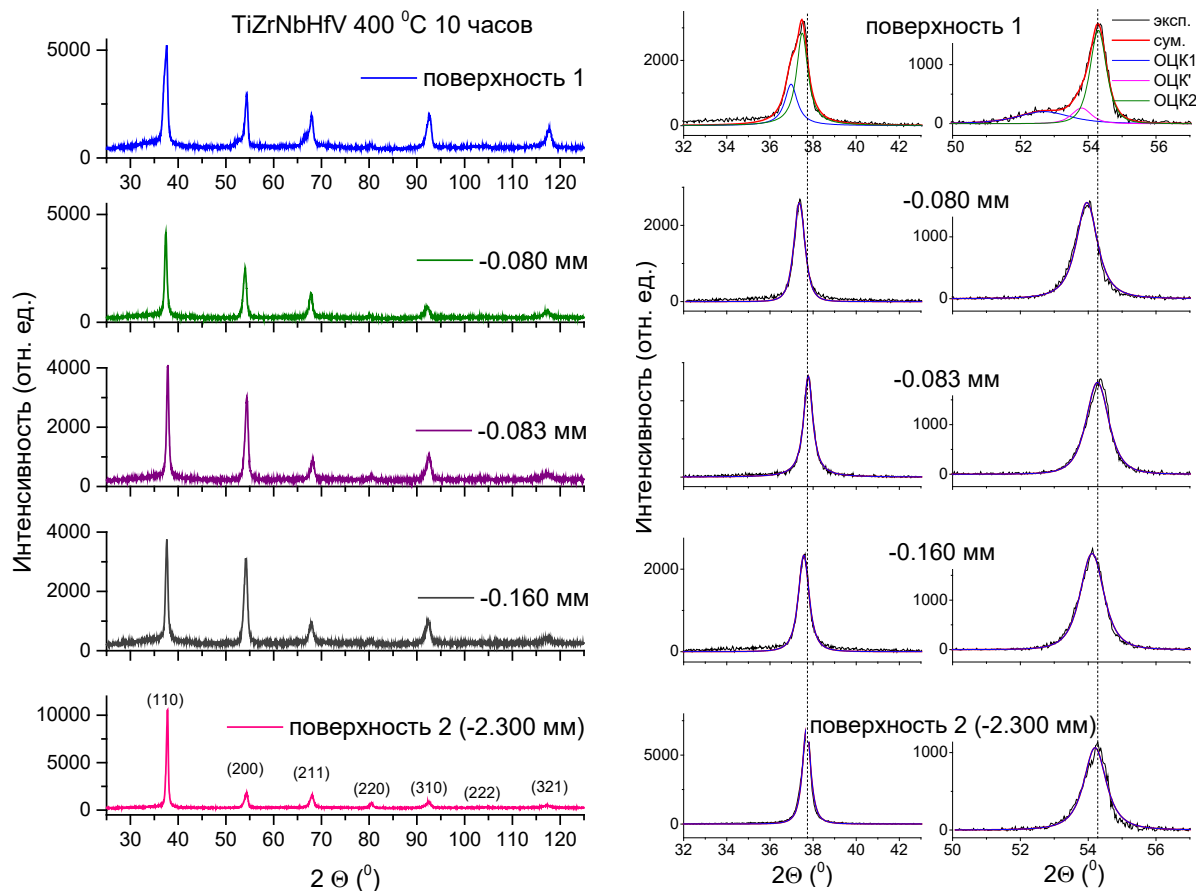


Рис. 3. Дифрактограммы слоев слитка TiZrNbHfV (отжиг при 400 °С в течение 10 часов), полученные на различной глубине – левая колонка; укрупненные фрагменты с линиями (110) и (200) – правая колонка

Таблица 1

Фазовый состав, параметр кристаллической структуры, средний размер областей когерентного рассеяния ($\langle D \rangle$), среднее значение микродеформаций (ϵ) сплава TiZrNbHfV после отжига при температуре 400 °С в течение 10 часов

Слой	Фазовый состав	a , нм	$\langle D \rangle$, нм	$\epsilon \times 10^3$
Поверхность 1	ОЦК 1	0,3398 (7)	~5–7	-
	ОЦК 2	0,3374 (3)	21	1,0
- 0,080 мм	ОЦК 1	0,3384 (2)	33	2,2
- 0,083 мм	ОЦК 1	0,3384 (3)	32	2,3
- 0,160 мм	ОЦК 1	0,3380 (1)	30	2,6
Поверхность 2 (- 2,300 мм)	ОЦК 1	0,3378 (1)	43	2,6

Из приведенных данных следует, что с увеличением глубины слоя нарастают микроискажения, а средний размер кристаллитов, имеющих более высокое значение, по сравнению с размером на поверхности (только фаза ОЦК 2), практически постоянен. На «нижней» стороне слитка формируется фаза с наибольшим размером ОКР и более напряженным состоянием кристаллитов. Дифрактограммы верхнего (поверхность 1) и внутренних слоев демонстрируют текстуру с ориентировками [200] и [310]. С увеличением глубины слоя количество ориентированных кристаллитов вдоль направления [200] растет. Противоположная сторона образца (поверхность 2) не содержит кристаллитов с преимущественной ориентацией.

Для определения стабильности полученного фазового и микроструктурного состояний слиток отжигался еще 8 часов (всего 18 часов отжига) в тех же условиях. Затем по одной из сторон было удалено несколько слоев в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 4.

Дифрактограммы анализируемых слоев представлены на рисунке 5. Фазовое состояние слитка с увеличением продолжительности отжига не изменилось. В образце фиксируется только объемно-центрированная кубическая фаза. Однако фракции ОЦК-фазы с различным размером

кристаллитов и параметром ячейки сформированы уже на обеих сторонах поверхности слитка. Дополнительный отжиг в целом привел к усилению текстуры. При этом концентрация кристаллитов с преимущественной ориентацией в слоях различна, и выраженной зависимости степени текстурирования от глубины слоя не наблюдается.

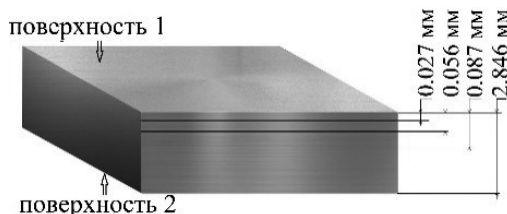


Рис. 4. Схематическое изображение образца TiZrNbHfV после отжига (400 °С) в течение 18 часов с указанием анализируемых слоев

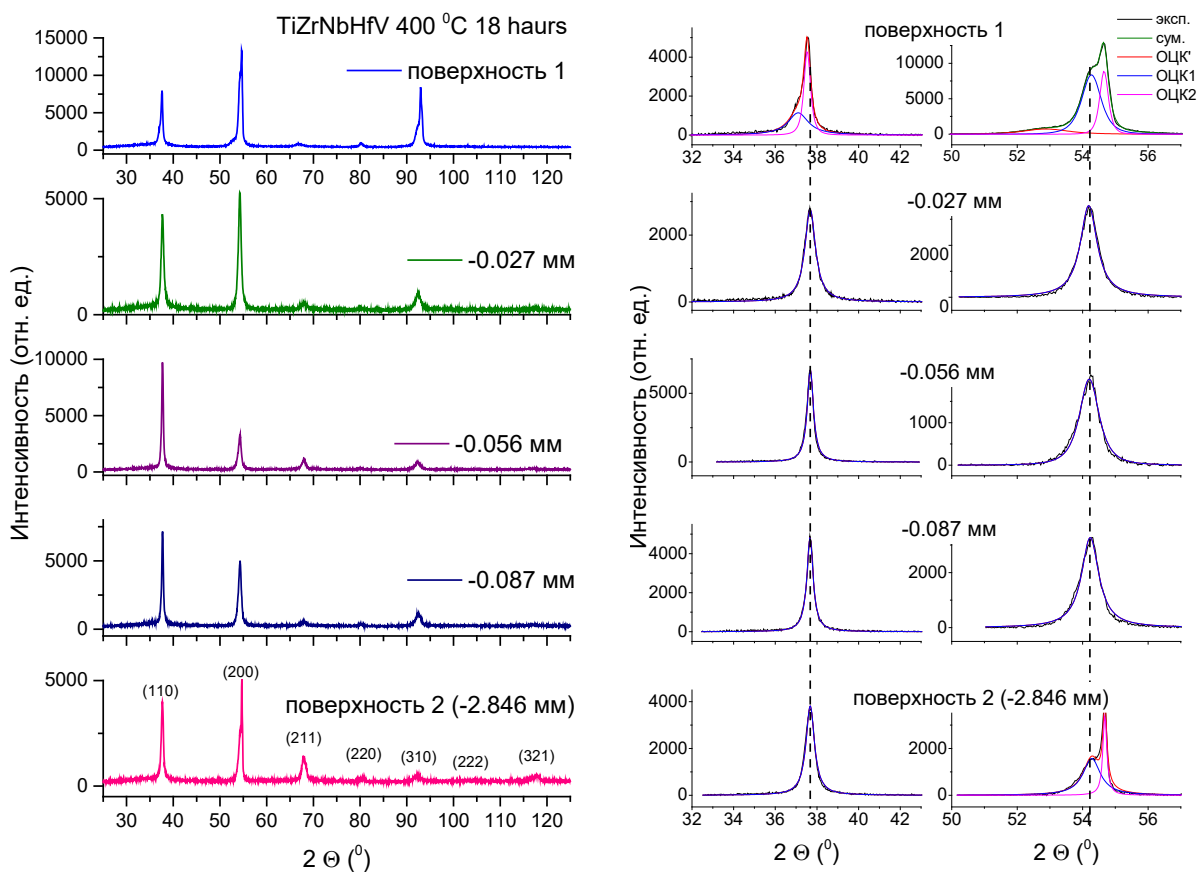


Рис. 5. Дифрактограммы слоев слитка TiZrNbHfV ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10$ часов), полученные на различной глубине – левая колонка; укрупненные фрагменты с линиями (110) и (200) – правая колонка

Различным образом текстурированы и противоположные стороны слитка: на одной из сторон наблюдается одноосная текстура [200], на другой – двухосная [200] и [310]. Дополнительный отжиг привел к укрупнению кристаллитов, увеличению микродеформаций и уменьшению параметра элементарной ячейки (табл. 2). Отсутствие разброса постоянной решетки (в пределах погрешности измерений) во внутренних слоях свидетельствует о формировании гомогенного материала в объеме образца.

Фазовый состав, параметр кристаллической структуры, средний размер областей когерентного рассеяния ($\langle D \rangle$), среднее значение микродеформаций (ϵ) сплава после отжига при температуре 400 °С в течение 10 часов

Слой	Фазовый состав	a , нм	$\langle D \rangle$, нм	$\epsilon \times 10^3$
Поверхность 1	ОЦК 1	0,3382 (4)	~10	—
	ОЦК 2	0,3368 (5)	47	
– 0,027 мм	ОЦК 1	0,3378 (1)	42	4,0
– 0,056 мм	ОЦК 1	0,3381 (3)	100	3,8
– 0,087 мм	ОЦК 1	0,3380 (5)	100	3,8
Поверхность 2 (– 2,846 мм)	ОЦК 1	0,3380 (2)	18	—
	ОЦК 2»	0,3373 (5)	77	6,1

Таким образом, методом дуговой плавки получен монофазный пятикомпонентный сплав TiZrNbHfV, представляющий собой неупорядоченный твердый раствор с ОЦК структурой, и исследована эволюция его фазового и микроструктурного состояния при 400 °С в течение 18 час. Установлено, что в сплаве TiZrNbHfV происходят процессы рекристаллизации, приводящие к формированию однородной мелкозернистой структуры в объеме образца. Сформированная в исходном слитке двухосная текстура усиливается в процессе отжига, что коррелирует с растущими микронапряжениями, которые могут являться основным фактором текстурирования. С увеличением продолжительности отжига увеличивается и выравнивается средний размер кристаллитов в объеме образца. В приповерхностных слоях формируются ОЦК-фазы с различным параметром элементарной ячейки и различным гранулометрическим составом. Фазовое расслоение на поверхности может быть связано либо с различным химическим составом фаз, либо с наличием «замороженных» терморасширенных кристаллитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РФФ № 19-73-20053).

Список литературы

1. Yeh J. W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. P. 299–303.
2. Zhang Y., Zuo T. T., Tang Z. et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 61. P. 1–93.
3. King D. J. M., Cheung S. T. Y. et al. High temperature, low neutron cross-section high-entropy alloys in the Nb-Ti-V-Zr system // Acta Mater. 2019. V. 166. P. 435–446.

УДК 620.22

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ

Ф. Р. Кансаламова¹, С. А. Красиков²

*(1 – Казахстанско-Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан,
faridakapsalamatova@gmail.com;*

2 – Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия, sankr@mail.ru)

В настоящее время в различных областях машиностроения наблюдается большая потребность в новых самофлюсующихся наплавочных материалах [1], которые отличаются от их традиционных видов возможностью нанесения тонкослойных упрочняющих покрытий без оплавления основного металла при восстановлении изношенных и упрочнении новых изделий. Для производ-

ства композиций порошков применяют метод механохимического легирования (МЛ), который заключается в обработке шихты, состоящей из дешевых промышленно выпускаемых порошков, в энергонапряженных мельницах [2, 3]. При этом протекают механически активируемые структурные и фазовые превращения, вызывающие формирование материалов с субмикроструктурной структурой основы, характеризующейся высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен, стабилизированной ультрадисперсными включениями механически синтезированных упрочняющих фаз, что обеспечивает высокий упрочняющий эффект, сохраняющийся практически до температуры плавления основы [4].

Проведенный анализ [1–4] показывает, что, несмотря на значительный экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени при механохимическом легировании металлических систем, полное понимание многообразия физико-химических процессов, протекающих во время синтеза, до сих пор отсутствует. Такая ситуация препятствует широкому применению экономичных и эффективных методов МЛ и созданию на их основе новых материалов и технологий. Дальнейшее развитие указанного направления науки и техники невозможно без проведения новых исследований.

Экспериментальная часть. В представленной работе осуществлен процесс механохимического легирования смеси порошков железа (ПЛ-Г4Д2МРВ) – 36–40%, никеля (А-2) – 30–35%, хрома (Х99Н2) – 15–18%, меди (ПМС-1) – 3–5%, кремния (КР-ОО) – 3–5%, бора (лигатура NiВ15) – 2,5–4%; углерода (технического) – 0,6–1,0% в планетарной мельнице МПП-2-1К (мощность 11 кВт, скорость вращения мешалки 1500 об/мин) при продолжительности обработки 1 и 5 мин.

Для выявления закономерностей взаимодействия при МЛ между компонентами шихты и формирования новых фаз в гранулированных композициях проведен рентгенофазовый анализ продуктов механохимического синтеза в системе Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker Elemental GmbH (Cu-K α , напряжение на трубке 40 / 40).

Результаты и их обсуждение. Как следует из данных рентгенофазового анализа (табл. 1), в композиции имеет место фазообразование уже после 1 минуты МЛ. В начальный период процесса легирующие элементы начинают растворяться в решетке α -железа. Это можно объяснить тем, что, например, Ni, Cu, Cr образуют с железом твердые растворы замещения. По-видимому, первым растворяется никель ($a = 0,3524$ нм, радиус атома – 0,125 нм), который имеет наиболее близкий атомный радиус к железу (0,125 нм), затем следуют хром ($a = 0,2885$ нм, радиус атома – 0,128 нм) и медь ($a = 0,3615$ нм, радиус атома – 0,128 нм) и т. д. [5]. В этот период ввиду малого времени МЛ и, соответственно, недостаточного количества подведенной энергии наблюдается начальная стадия образования твердого раствора. При этом, вследствие проведения МЛ в среде атмосферного воздуха, на активированных поверхностях элементов обнаружены оксидные соединения железа в виде Fe₂O₃.

Главной причиной фазообразования при МЛ является то, что под воздействием ударов мелющих тел (шаров) осуществляется пластическая деформация частиц исходных компонентов, их разрушение и сварка по образующимся ювенильным поверхностям. В результате резко возрастает контактная поверхность реагентов и образуются композиционные частицы. При ударе типа «шар – частица (или группа спрессованных частиц) – шар» или «шар – частица – стенка» из-за диссипации энергии пластической деформации происходит кратковременный (за время $\sim 10^{-4}$ с) локальный адиабатический разогрев с последующим относительно медленным ($\sim 10^{-2}$ – 10^{-1} с) охлаждением до окружающей температуры за счет кондуктивного теплоотвода [6]. За время удара протекают сложные и малоизученные процессы химического взаимодействия, диффузии, фазо- и структурообразования, сопровождающиеся экзотермическим эффектом.

С ростом продолжительности механоактивации на рентгенограммах продуктов обнаружено небольшое уширение линий выявленных соединений, причинами которых, видимо, было интенсивное диспергирование частиц порошков, сопровождающееся растворением легирующих элементов в решетке α -железа. При протекании фазовых превращений исходных компонентов наблюдается сосуществование неравновесных промежуточных фаз, переменный состав которых объясняется либо наличием небольших межузельных «лишних» атомов в кристаллической решетке, либо недостатком атомов в узлах решетки. Как видно из таблицы 2, с увеличением времени механохимического легирования до 5 минут количество нерастворившихся компонентов продолжает снижаться, и одновременно появляются новые фазы, что связано с тем, что в порошке железа образуется больше областей, обогащенных легирующими элементами.

**Фазовый состав композиции Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C,
подвергнутой механическому легированию в течение 1 минуты**

Compound Name	Formula	Angle 2-Theta	d value Angstrom	Intensity Count	Intensity, %
Nickel	Ni	26,565	3,3527	721	24,7
Nickel Boron	NiB	32,821	2,7266	752	25,7
Graphite-2H	C	38,927	2,3118	821	28,1
Chromium Nickel	Cr _{0,8} Ni _{0,2}	44,538	2,0327	2922	100
Chromium Iron	Cr _{0,7} Fe _{0,3}	45,167	2,0059	955	32,7
Hematite	Fe ₂ O ₃	45,673	1,9848	695	23,8
Kamacite. syn	Fe _{10,8} Ni	45,931	1,9742	670	22,9
IronNickel	Fe _{0,95} Ni _{0,05}	47,345	1,9185	695	23,8
Chromium Iron	Cr _{0,053} Fe _{0,947}	48,17	1,8876	741	25,3
Chromium Iron	Cr _{1,07} Fe _{18,93}	49,246	1,8488	715	24,5
Iron	Fe	51,89	1,7606	1122	38,4
Chromium Iron	CrFe ₄	52,593	1,7388	712	24,4
Chromium Nickel	Cr _{0,1} Ni _{0,9}	54,306	1,6879	684	23,4
Iron Nickel	Fe _{0,7} Ni _{0,3}	58,736	1,5707	682	23,3
Chromium. syn	Cr	64,39	1,4457	711	24,3
Chromium Nickel	CrNi ₃	64,687	1,4398	740	25,3
Awaruite. syn	FeNi ₃	65,097	1,4318	794	27,2
Chromium	Cr	67,567	1,3853	715	24,5
Isovite. ferrian. syn	Cr _{15,58} Fe _{7,42} C ₆	68,179	1,3743	703	24,1
Cohenite. syn	Fe ₃ C	68,546	1,3679	695	23,8
NickelSilicon	Ni _{0,92} Si _{0,08}	72,699	1,2996	709	24,3
Chromium Silicon	Cr ₅ Si ₃	73,582	1,2862	716	24,5
Silicon Nickel	Ni ₁₇ Si ₃	76,478	1,2445	903	30,9
Nickel Silicon	Ni ₃ Si	78,38	1,219	714	24,4
Chromium Boron	Cr ₃ B ₄	82,354	1,17	845	28,9
NickelSilicon Boron	Ni _{9,2} Si ₄ B ₂	86,944	1,1196	695	23,8

Термодинамический анализ процесса показывает, что адиабатический разогрев в данной системе [6] весьма мал $\Delta T_{ad} \sim 5$ К и обусловлен образованием небольшого количества карбида хрома Cr₃C₂. В тройной системе Fe-Cr-Ni ниже 923 К возможно существование двухфазной области α (ОЦК – твердый раствор на основе Fe) и γ (ГЦК). В бинарной системе Fe-Ni при $T_{ad} = 303$ К имеется α – фаза и небольшое количество FeNi₃. В композиции Fe-Cr имеется только α -твердый раствор, а в равновесном состоянии упрочняющей фазой может быть малое количество Cr₃C₂ [7].

Таблица 2

**Фазовый состав композиции Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C,
подвергнутой механическому легированию в течение 5 минут**

Compound Name	Formula	Angle 2-Theta	d value Angstrom	Intensity Count	Intensity, %
Nickel Boron	NiB	32,827	2,7261	686	26,8
Chromium Nickel	Cr _{0,8} Ni _{0,2}	38,939	2,3111	788	30,7
Hematite	Fe ₂ O ₃	44,565	2,0315	2563	100
Kamacite. syn	Fe _{10,8} Ni	44,656	2,0276	2253	87,9
Iron Nickel	Fe _{0,95} Ni _{0,05}	45,188	2,005	888	34,7
Chromium Iron	Cr _{0,053} Fe _{0,947}	47,844	1,8997	720	28,1
Chromium Iron	Cr _{1,07} Fe _{18,93}	48,148	1,8884	785	30,6
Iron	Fe	51,162	1,784	736	28,7

Compound Name	Formula	Angle 2-Theta	d value Angstrom	Intensity Count	Intensity, %
Chromium Iron	CrFe ₄	51,906	1,7601	1060	41,3
Iron Nickel	Fe _{0,7} Ni _{0,3}	53,873	1,7004	699	27,3
Chromium Nickel	Cr _{0,1} Ni _{0,9}	61,726	1,5016	721	28,1
Chromium. syn	Cr	62,064	1,4942	718	28
Chromium	Cr	63,685	1,4601	740	28,9
Isovite. ferrian. syn	Cr _{15,58} Fe _{7,42} C ₆	63,981	1,454	754	29,4
Cohenite. syn	Fe ₃ C	64,408	1,4454	767	29,9
Nickel Silicon	Ni _{0,92} Si _{0,08}	65,022	1,4332	832	32,5
Chromium Silicon	Cr ₅ Si ₃	67,435	1,3877	734	28,6
Silicon Nickel	Ni ₁₇ Si ₃	67,786	1,3814	749	29,2
Nickel Silicon	Ni ₃ Si	68,036	1,3769	754	29,4
Silicon Chromium	Cr _{9,1} Si _{0,9}	69,063	1,3589	758	29,6
Silicon Nickel	Ni _{3,04} Si _{0,96}	70,816	1,3295	769	30
Nickel Boron Silicide	Ni ₇₅ Si ₂₄ B _{0,04}	72,096	1,309	759	29,6
Iron Silicon	Fe _{0,905} Si _{0,095}	72,904	1,2965	758	29,6
Tongbaite. syn	Cr ₃ C ₂	76,41	1,2455	899	35,1

Кинетика процесса связана с образованием и ростом новых фаз и предполагает массоперенос на атомном уровне. Известны концепции деформационного и диффузионного перемешивания при МЛ. Первая превалирует на начальной стадии, когда сдвиговая деформация приводит в контакт свежие поверхности. Определяющую роль в фазообразовании играет диффузия. Ускорение диффузии при МЛ связано с генерацией неравновесных дефектов и термическим эффектом при пластической деформации. Существенный вклад может вносить локальный разогрев с образованием промежуточных жидких фаз при протекании экзотермических реакций [2, 3].

Выводы. Установлено, что при механохимическом легировании порошковой композиции системы Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C происходит формирование как стабильных, так и метастабильных фаз. Выявлено, что при легировании с продолжительностью от 1 до 5 минут образуются многочисленные новые фазы и формируются композиции, включающие промежуточные фазы, интерметаллиды (Fe_{10,8}Ni, CrFe₄ и др.), карбиды (Fe₃C, Cr_{15,58}Fe_{7,42}C₆ и др.), бориды (Ni₇₅Si₂₄B_{0,04} и др.) и силициды (Ni₁₇Si₃, Cr₅Si₃), что характеризует сложность и многостадийность процесса механохимического легирования в исследованной системе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24081 и Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

Список литературы

1. Криворогова А. С., Ильиных Н. И., Ильиных С. А., Гельчинский Б. Р. Теоретическое и экспериментальное исследование самофлюсующихся материалов на основе никеля // Расплавы. 2020. № 1. С. 87–97.
2. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. 2001. Vol. 46. № 1–2. P. 1–184.
3. Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф. Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств механически легированных материалов. Могилев: БРУ, 2016. 420 с.
4. Sahu J. N., Sasikumar C. Development of hard and wear resistant surface coating on Ni-Cr-Mo steel by surface mechano-chemical carburization treatment (SMCT) // Journal of Materials Processing Technology. 2019. Vol. 263. P. 285–295.
5. Kapsalamova F. Studying the Properties of a Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C Powder System after Mechanochemical Alloying // Herald of the Kazakh-British technical university. 2017. Vol. 14. Issue 2–3. P. 57–63.
6. Ловшенко Г. Ф., Ловшенко Ф. Г. Термодинамическое моделирование фазовых превращений при реакционном механическом легировании композиций на основе железа и никеля // Вестник Белорусско-Российского университета. 2006. № 4 (13). С. 109–117.
7. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочник / под ред. О. А. Банных, М. Е. Дрица. М.: Металлургия, 1986. 440 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ СЕРЕБРЯНЫХ ПОРОШКОВ

А. А. Зверева, Ф. Ф. Мухамадеев, В. А. Шунин, Р. С. Воинков, К. Л. Тимофеев
(АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, A.Zvereva@elem.ru)

Тонкодисперсные серебряные порошки широко используют в электронике, каталитических процессах, оптике, фармацевтике и других областях науки и техники. В частности, для производства электропроводящей серебряной пасты, применяемой в изготовлении электронных элементов, необходимы высокочистые неагломерированные порошки с определенными физико-техническими характеристиками: сферическая форма; средний размер частиц от 0,1 до 5 мкм; узкое распределение частиц по размерам; высокая диспергируемость; удельная поверхность от 2500 до 15000 см²/г; плотность утряски от 2,5 до 5,2 г/см³. Приведенные свойства существенно влияют на электрические характеристики и активность спекания серебряной пасты.

В мировой практике для получения тонкодисперсных серебряных порошков чаще всего используют гидрометаллургический способ, основанный на восстановлении серебра из растворов его солей различными восстановителями с применением или без применения диспергирующих добавок [1–4].

В данной работе представлены результаты исследований, проведенных в АО «Уралэлектромедь», целью которых являлась разработка технологии получения тонкодисперсных серебряных порошков для электронной промышленности с подбором варьируемых параметров, позволяющих получать различные марки порошков в условиях предприятия. Исходным материалом для производства серебряных порошков являлось серебро кристаллическое чистотой не менее 99,98%.

Выбор как восстановителя, так и диспергирующего вещества основывался прежде всего на возможности получения порошка с необходимыми характеристиками, технологической простоте процесса и экологической безопасности применяемых реактивов. За основу был выбран способ восстановления серебра из азотнокислого раствора его соли аскорбиновой кислотой с добавлением гуммиарабика в качестве диспергирующей добавки. Данный способ является наиболее простым в исполнении, связан с применением экологически безопасных реагентов и позволяет получать порошки различных марок с необходимыми характеристиками.

В рамках проведенной работы оценивали влияние следующих параметров процесса на качество порошков: рН, температуры, скорости введения раствора серебра в раствор восстановителя, расхода гуммиарабика, скорости перемешивания, концентрации реагентов.

Концентрированный раствор азотнокислого серебра готовили путем растворения серебра кристаллического в азотной кислоте до остаточного содержания свободной кислоты на уровне 2–4 г/дм³. Далее раствор разбавляли до необходимой концентрации по серебру и добавляли в него расчетное количество гуммиарабика. Растворение гуммиарабика осуществляли при комнатной температуре в течение 30 минут. Приготовленный раствор в капельном режиме подавали в раствор аскорбиновой кислоты при постоянном перемешивании. В процессе восстановления рН раствора аскорбиновой кислоты поддерживали на заданном уровне растворами аммиака или азотной кислоты. После окончания дозирования раствора серебра полученную пульпу перемешивали в течение 30 минут для обеспечения полноты протекания реакции восстановления. Полученный осадок фильтровали с помощью вакуум-фильтра либо центрифугировали на лабораторной центрифуге. Осадок промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом и далее сушили при температуре не более 60 °С.

Для определения характеристик полученных порошков использовали следующие методы и оборудование: распределение частиц по размерам – на лазерном анализаторе размера частиц Helos & Cuvette; удельную поверхность – методами воздухопроницаемости с помощью прибора ПСХ-12 и низкотемпературной абсорбции газа (метод БЭТ); плотность утряски – на приборе Sorpley JV100; морфологию порошков – на сканирующем электронном микроскопе Vega 3 Tescan.

Одним из параметров, определяющих крупность частиц серебряного порошка, является значение показателя рН в растворе восстановителя. На рисунке 1 представлена зависимость среднего

размера частиц (D_{50}) от pH раствора аскорбиновой кислоты. Средний размер частиц серебряного порошка резко снижается с 3,5 до 0,8 мкм по мере роста pH с 1 до 3; удельная поверхность при этом увеличивается с 4110 до 7200 см²/г. Однако из-за процессов коагуляции уменьшается насыпная плотность тонкодисперсных частиц: с 4,2 до 2,1 г/см³. При дальнейшем увеличении уровня pH наблюдается незначительный рост размера зерен.

Другим показателем, оказывающим большое влияние на крупность частиц порошка, является расход диспергирующей добавки – гуммиарабика. Увеличение расхода гуммиарабика с 5 до 30% приводит к снижению среднего размера частиц серебряного порошка с 3,5 до 2,3 мкм. Однако, как показала практика, применение слишком большого количества диспергента приводит к слипанию частиц при условии недостаточной отмывки порошка от гуммиарабика.

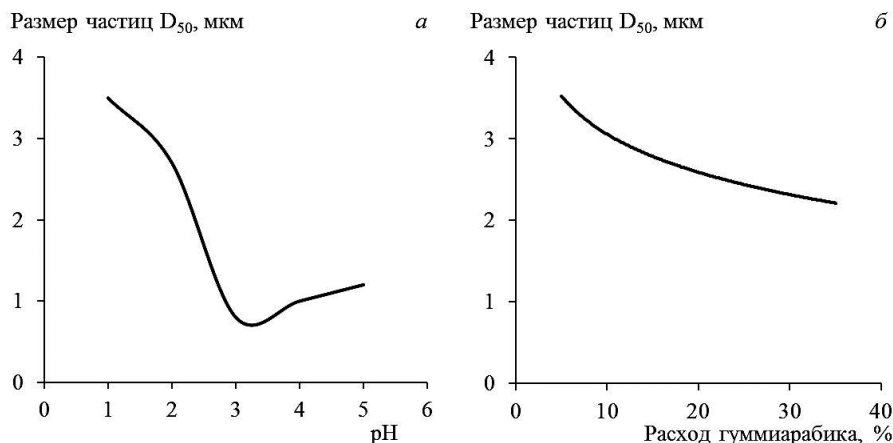


Рис. 1. Зависимости среднего размера частиц (D_{50}) серебряного порошка от pH раствора восстановителя (а) и расхода диспергента в % от массы серебра (б)

Скорость перемешивания раствора в процессе восстановления серебра также является немаловажным фактором, определяющим крупность образующихся частиц. При скорости перемешивания 300 об/мин отмечено слипание (агломерация) частиц порошка. Увеличение скорости до 600 об/мин позволяет получить более дисперсные, неслипшиеся частицы. Плотность утряски порошка при этом возрастает с 2,1 до 4,5 г/см³.

При определении влияния других факторов на процесс формирования частиц восстанавливаемого серебра было установлено следующее: увеличение температуры раствора восстановителя с 25 до 60 °С позволяет получить порошки со средним размером частиц от 2,5 до 3,0 мкм; исходная концентрация серебра в растворе дает заметный эффект только при её увеличении с 25 до 200 г/дм³, средний размер частиц при этом уменьшается с 3,5 до 2,1 мкм, но также происходит увеличение доли агломерированных частиц неправильной формы.

На рисунке 2 представлены микрофотографии серебряных порошков, полученных при разных значениях pH раствора восстановителя (а–в), расходах диспергента (г–е) и скоростях перемешивания (ж–з).

После завершения лабораторных исследований были проведены опытно-промышленные испытания по получению тонкодисперсного серебряного порошка в цеховых условиях при различных режимных параметрах технологического процесса. По результатам испытаний было получено несколько партий серебряного порошка массой от 600 до 1500 г с приведенными в таблице характеристиками.

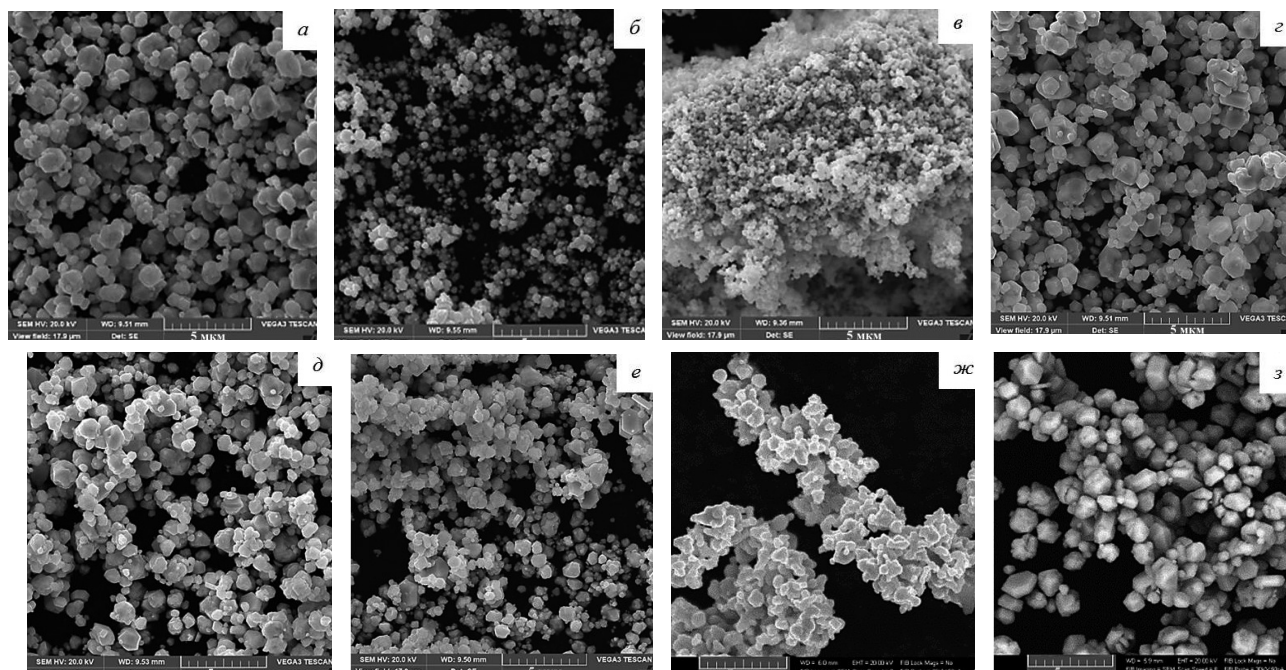


Рис. 2. Микрофотографии серебряных порошков, полученных при условиях: рН раствора восстановителя, равном 1 (а), 3 (б), 5 (в); расход диспергента 5% (з), 10% (д), 30% (е) от массы серебра; скорость перемешивания 300 (ж) и 600 об/мин (з)

Таблица

Характеристики опытных партий тонкодисперсных серебряных порошков

Характеристика	Ед. изм.	Порошок серебра № 1	Порошок серебра № 2	Порошок серебра № 3	Порошок серебра № 4
Влажность	%	0,05	0,06	0,06	0,05
Химический состав:					
Ag	%	99,99	99,99	99,99	99,99
Au		0,00042	0,00030	0,00033	0,00030
Pt		0,00120	0,00030	0,00030	0,00030
Pd		0,00028	0,00030	0,00020	0,00020
Fe		0,00100	0,00035	0,00029	0,00084
Sb		0,00020	0,00020	0,00020	0,00050
Pb		0,00030	0,00030	0,00030	0,00020
Bi		0,00020	0,00020	0,00020	0,00020
Te		0,00050	0,00050	0,00050	0,00050
Удельная поверхность	см ² /г	2450	2350	4300	2300
Плотность после утряски	г/см ³	3,7	3,6	3,0	4,2
Распределение частиц по размерам:					
D ₁₀	мкм	< 0,84	< 1,58	< 0,66	< 1,43
D ₅₀		< 3,18	< 3,64	< 1,81	< 3,09
D ₉₀		< 6,33	< 6,61	< 4,05	< 6,27

Выводы. Гидрометаллургический способ восстановления серебра из раствора его азотнокислой соли при использовании гуммиарабика (диспергента) и аскорбиновой кислоты (восстановителя) позволяет получить серебряные порошки, являющиеся по своим характеристикам тонкодисперсными. Наиболее значимыми технологическими параметрами, влияющими на характеристики порошка, являются: рН раствора восстановителя, расход диспергента и скорость перемешивания. Способ успешно опробован в укрупненном масштабе в условиях действующего производства.

Список литературы

1. Jiao C., Xu T., Ren G. Preparation and formation mechanism of the highly dispersive silver powders used for the front past of the solar cell // Applied Mechanics and Materials. 2014. Vol. 448–453. P. 2963–2968.

2. Wu S., Meng S. Preparation of ultrafine silver powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCI // Materials Chemistry and Physics. 2005. Vol. 89. P. 423–427.
3. Wei X. et al. Preparation of disperse silver particles by chemical reduction // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. Vol. 90. Iss. 4. P. 848–855.
4. Andreescu D. et al. A simple route for manufacturing highly dispersed silver nanoparticles // Materials Research Society. 2007. Vol. 22. Iss. 9. P. 2488–2496.

УДК 669.056

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБИДА ТАНТАЛА НА МИКРОТВЕРДОСТЬ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ

А. В. Вараксин¹, А. А. Ремпель¹, В. А. Костылев²

(1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, vorax@yandex.ru;

2 – ООО «Технологии тантала», г. Екатеринбург, Россия, prp-nauka@yandex.ru)

Эффективным способом увеличения надежности и долговечности деталей различного оборудования и инструмента является модифицирование их поверхностей износостойкими сплавами. Среди различных методов получения износостойких покрытий на поверхности деталей лазерная наплавка имеет преимущества. В ходе этого процесса тонкий поверхностный слой основного металла оплавляется лазерным лучом совместно с присадочным материалом [1]. Лазерную наплавку характеризует высокая скорость охлаждения за счет локальности нагрева и интенсивного теплоотвода вглубь детали, возможность выборочной обработки небольшой области детали и др. Лазерная наплавка обеспечивает хорошее металлургическое сцепление, низкое коробление деталей, что труднодостижимо другими методами поверхностного упрочнения [2].

В настоящее время ведущими производителями порошковой продукции серийно выпускаются готовые порошки и порошковые смеси для самых различных областей применения. Целью данной работы было определение влияния внесения наноразмерного карбида тантала на микротвердость и износостойкость наплавки на стальную подложку по разным видам абразивных материалов. Образцы порошков для наплавки имели следующий состав: 1 – Ni-B-Si-Fe + 60% WC; 2 – Ni-B-Si-Fe + 60% WC + 10% TaC; 3 – Ni-Cr-Fe + 10% TaC; 4 – Ni-Cr + 60% TiC; 5 – Ni-Cr + 60% TiC + 10% TaC.

Образцы 1–3 являются коммерчески выпускаемыми порошками для лазерной и плазменной наплавки, образцы 4 и 5 – порошковые смеси производства «Технологии тантала». Для внесения карбида тантала использовали нанопорошок карбида тантала производства «Технологии тантала». Наплавка покрытий осуществлена на оборудовании ООО «ИРС Лазер Технолджи» (г. Березовский, Свердловская обл.). Для образца 1 был использован метод газопорошковой наплавки, для образцов 2–5 предварительно готовили шликерное покрытие. Определение микротвердости и их абразивной износостойкости проводили в ИМАШ УрО РАН. В таблице приведены значения микротвердости матрицы и упрочняющих частиц для каждого из образцов, а также результаты испытаний абразивной износостойкости [3, 4]. В качестве абразива применялись карбид кремния (SiC, твердость $H \sim 30$ ГПа), электрокорунд (Al_2O_3 , $H \sim 20$ ГПа), кремний (основа SiO_2 , $H \sim 10$ ГПа). Испытания проводили при скольжении области наплавки по статичному абразиву с прилагаемой нагрузкой 30 Н. Износостойкость определяли по потере массы образца.

В ходе определения микротвердости полученных покрытий выяснилось, что добавка наноразмерного карбида тантала к образцу 3 без керамических частиц не меняет его износостойкость. Добавка карбида тантала к твердосплавной смеси с керамическими частицами увеличи-

вает абразивную износостойкость наплавки до 10 раз, а микротвердость матричного материала – в два раза.

Таблица

Номер образца	Микротвердость матрицы и упрочняющей фазы после лазерной наплавки		Потеря массы после испытаний на абразивную износостойкость, мг		
	Матрица	Упрочняющая фаза	Карбид кремния	Корунд	Кремень
1	HV0.025 640±30	HV0.1, 3270±130	6,80	4,83	4,70
2	HV0.025 1220±200	HV0.1, 2820±360	4,54	1,39	0,47
3	HV0.025 740±70	Нет	8,57	8,75	7,63
4	HV0.025 650±100	HV0.025, 1220±200	4,20	4,23	1,80
5	HV0.025 1300±40	HV0.1, 1360±180	2,35	2,00	0,58

По результатам испытаний сделан вывод о положительном влиянии карбида тантала на твердость матричного материала в присутствии керамических частиц. Для анализа причин увеличения стойкости к абразивному износу данных видов покрытий, полученных методом лазерной наплавки, необходимы дальнейшие исследования послойного фазового состава покрытия и их микрхимический анализ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 20-03-00299.

Список литературы

1. Бирюков В. П., Татаркин Д. Ю., Мурзаков М. А. и др. Повышение стойкости к абразивному изнашиванию при лазерной наплавке серийных порошковых материалов на основе никеля и с добавками нанокарбидов тугоплавких металлов // *Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении: сб. тр. конф. М.: Спектр, 2015. С. 58–60.*
2. Райкис О. Диодные лазеры для лазерного плакирования: status quo-quo vadis // *Фотоника. 2015. №3. С. 48–55.*
3. Макаров А. В. и др. Исследование микротвердости и трибологических свойств при абразивном воздействии покрытия TiC+NiBSi+TaC, сформированного лазерной наплавкой: отчет о НИР. Екатеринбург, 2019. 15 с.
4. Макаров А. В. и др. Исследование микротвердости и трибологических свойств при абразивном воздействии покрытий, сформированных лазерной наплавкой: отчет о НИР. Екатеринбург, 2018. 21 с.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА РАЗРУШЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ 04X20H6Г11M2АФБ

*Л. А. Смирнов^{1,2}, С. П. Бурмасов³, С. В. Беликов⁴, А. Ю. Жиялков⁴, А. С. Орыщенко⁵,
Г. Ю. Калинин⁵, И. В. Соловьев⁴, М. Е. Житлухина⁴*

(1 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; 2 – АО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия; 3 – Российская инженерная академия, г. Екатеринбург, Россия; 4 – УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, srgblikov@yandex.ru; 5 – НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, Россия)

К перспективным сталям, разрабатываемым в последние годы, относят легированные азотом, обладающие высокой прочностью, вязкостью, коррозионной стойкостью и одновременно позволяющие экономить дорогостоящие легирующие элементы. К настоящему моменту удалось решить проблемы оптимизации состава, пластической обработки и термомеханического упрочнения новых перспективных высокопрочных коррозионностойких сталей, в частности 04X20H6Г11M2АФБ, и приступить к промышленной реализации технологии их производства [1].

Достаточно хорошо изучено комплексное упрочнение азотсодержащей толстолистовой стали указанного состава на основе глубокого анализа структуры металла и механических свойств в зависимости от режимов пластической деформации, температурных условий, термической обработки и ряда других технологических факторов [2–10]. Установлено влияние на механические и коррозионные свойства зеренной, субзеренной и дислокационной структур, морфологии и состава простых и комплексных нитридов ванадия, ниобия и хрома.

Однако практически нет работ, посвященных изучению морфологии, химического состава, плотности распределения сульфидных и оксидных неметаллических включений (НВ), оценке их влияния на деформируемость и свойства высокопрочных азотистых сталей, в том числе в Z-направлении.

Целью настоящей работы является выявление зависимости характера разрушения стали при разрыве от типа и морфологии НВ.

Материалом исследования служили образцы из горячекатаного листового проката экспериментальной высокопрочной азотистой стали двух плавок, испытанные на растяжение и доведенные до разрушения. Маркировка образцов и их механические свойства представлены в таблице 1, а химический состав в таблице 2.

Таблица 1

Маркировка образцов и механические свойства стали 04X20H6Г11M2АФБ

№ п/п	№ плавки	Маркировка образца	Толщина листового проката, мм	Сертификатные данные						Z-свойства	
				σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	ψ , %	KCV ⁺²⁰ , Дж/см ²	KCV ⁻⁴⁰ , Дж/см ²	Ψ_z , %	δ диаг. %
1	1	11	35	960	650	34	58	233	186	30,6	–
2		12		960	650	35	59	246	186	11,1	–
3	2	21	45	890	650	40	61	133	114	17,1	6,5
				900	660	40	60	133	113		
4		22	60	890	640	43	60	160	137	32,5	30,0
					930	680	37	58	158		

Таблица 2

Аттестационный химический анализ исследуемой стали

№ плавки	C	N	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	V	Nb	S	P	Al	Cu
1	0,05	0,50	19,0	10,8	7,0	1,44	0,20	0,15	0,14	0,003	0,012	0,010	0,09
2	0,06	0,47	19,0	10,8	7,1	1,33	0,15	0,16	0,17	0,007	0,015	0,006	0,10

Фрактографические, металлографические исследования и определение локального химического состава проведены с применением растрового электронного микроскопа Jeol JSM 6490LV с приставкой для микрорентгеноспектрального (МРСА) энергодисперсионного анализа Inca DryCool и электронно-ионного микроскопа Zeiss Auriga CrossBeam. Исследование распределения частиц НВ и химического состава проведено с помощью программно-аппаратного комплекса Inca 350.

Использована оригинальная методика определения загрязненности стали НВ, позволяющая определить место расположения каждого включения на поверхности исследуемого шлифа путем сканирования пучком электронов предельно малого сечения при перемещении предметного столика с заданным шагом. По заданному уровню черного и белого происходит запоминание координат попиксельно, определение размера включений по количеству пикселей и химического состава включений путем одновременного сбора спектров рентгеновского характеристического излучения. Методика обеспечивает повышение точности и производительности определения количества, размера, распределения и состава НВ. Дополнительно разработан способ наглядной и информативной визуализации распределения частиц 7 различных условных групп на большой площади шлифа с применением модуля Inca Feature, позволяющий выявить неоднородность распределения НВ и установить ее влияние на морфологию поверхности разрушения.

Обобщение полученных в работе данных по НВ в двух плавках экспериментальной высокопрочной азотистой стали (табл. 3) позволило установить, что во всех случаях в структуре присутствуют нитриды, сульфиды и оксиды, подавляющее большинство из которых – оксиды алюминия.

Однако отдельные образцы имеют особенности. Самое большое количество оксидов алюминия (22,5 и 31,5 шт. на 1 мм²) характерно для плавки 1 (образцы 11 и 12 соответственно). Во второй плавке загрязненность оксидами этого типа на уровне 17,3...19,5 шт. на 1 мм². Самым чистым по оксидам оказался образец 21 плавки 2, наиболее загрязненные – образцы из плавки 1, особенно 12.

Количество сложных нитридов, содержащих ниобий, хром и ванадий, выявлено в таком же соотношении (примерно 1:3), как и во вторичных фазах, описанных в работах [1, 10], варьирует в различных образцах более чем в 10 раз. Наибольшее их количество наблюдали в образцах плавки 2 (55,3 и 77 шт. на 1 мм²). Кроме того, в структуре металла плавки 1 (образцы 11 и 12) обнаружены дисперсные частицы предположительно нитридов хрома, размером менее 400 нм. Особенности их расположения и литературные данные [10] позволяют предположить, что они выделились в результате термомеханической обработки исследуемой стали.

Загрязненность сульфидами в основном колеблется на уровне 14...19 шт. на 1 мм². Максимальное их количество – 19,5 и 19 шт. на 1 мм² – обнаружено в образцах 21 и 22 плавки 2.

Таблица 3

Среднее количество НВ на 1 мм² шлифа

Тип частиц	Плавка 1		Плавка 2	
	11 ($\psi_z=30,6\%$)	12 ($\psi_z=11,1\%$)	21 ($\psi_z=32,5\%$)	22 ($\psi_z=17,1\%$)
Нитриды ниобия и хлора	14,8	15,3	55,3	77,0
Сульфиды	14,2	16	19,5	19,0
Оксиды алюминия	22,5	31,5	17,3	19,5
Оксиды алюминия и магния	1,4	12,4	0,6	2,0
Оксиды алюминия и кальция	1,4	8,5	3,1	5,1
Всего проанализировано частиц, шт.	482	1240	1034	908
Исследованная площадь, мм ²	8,87	14,8	10,8	7,4
Общая плотность частиц, шт./мм ²	55,8	84,7	97,8	125,7

Фрактографический анализ позволил установить, что характерной особенностью поверхностей разрушения исследованных образцов является наличие фасеток различных размеров и формы, которые при ближайшем рассмотрении оказываются совокупностью уплощенных ямок, характерных для вязкого разрушения сталей в упрочненном состоянии. В образцах с пониженной пластичностью ямки зарождались преимущественно на частицах вторых фаз, причем это могли быть как нитриды (образец 22), так и оксиды (12). Таким образом, относительно низкая (по срав-

нению с другими сталями аустенитного класса) пластичность в Z-направлении исследованных экспериментальных сталей может быть объяснена совокупным действием двух факторов: высокой прочностью матрицы и наличием скоплений НВ неблагоприятной формы.

Сопоставляя данные таблиц 1 и 3, можно отметить определенное влияние некоторых групп НВ, в частности на основе глинозема и нитридов, на пластичность в Z-направлении. При этом строгой корреляции общей плотности частиц и пластичности выявить не удалось. Однако особую роль в процессах разрушения играет взаимное расположение отдельных частиц. Построение карт распределения НВ позволило обнаружить в образце 12 сильно развитую строчечность в расположении частиц (рис.). Наиболее ярко она проявляется для частиц оксида алюминия. В образце с относительно высокой пластичностью оксиды распределены равномерно. В обоих случаях присутствуют короткие строчки сложных нитридов с ниобием.

Карты распределения НВ в образцах плавки 2 в обоих случаях демонстрируют присутствие относительно протяженных (до 0,5 мм) цепочек. В образце 21 достаточно продолжительные цепочки образуют только сложные нитриды, содержащие ниобий, тогда как в 22 строчки образуют и оксиды алюминия. Образцы отличаются не столько длиной отдельных цепочек, сколько их «густотой», которая растет с повышением степени деформации металла или уменьшением толщины проката.

В областях, подвергнутых большой пластической деформации, обнаружены многочисленные трещины, возникшие на цепочках НВ. Развитие подобной трещины приводит к образованию уплощенной фасетки на поверхности разрушения.

Следовательно, определяющим фактором снижения пластичности в Z-направлении исследованных образцов является как общая загрязненность НВ, так и строчечная морфология их скоплений. Причем серьезно ухудшать свойства металла могут как плоские скопления оксидов алюминия, так и сложных нитридов, содержащих ниобий.

На основании проведенных исследований можно выделить две особенности влияния цепочек НВ на величину ψ_z :

- 1) при относительно небольшом их количестве основную роль играет протяженность дефекта (образцы 11 и 12);
- 2) если цепочки расположены часто, то ведущую роль начинает играть расстояние между ними (образцы 21 и 22), которое связано со степенью пластической деформации проката.

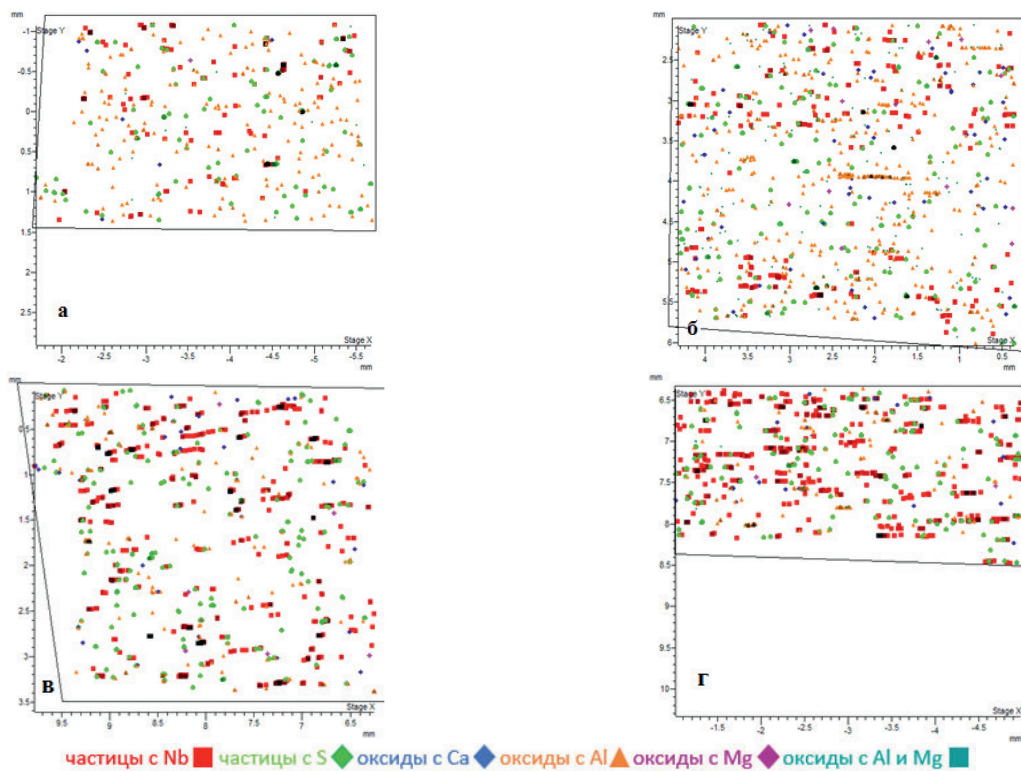


Рис. Карта распределения частиц на образцах: 11 (а), 12 (б), 21 (в) и 22 (г)

Заключение. Установлено, что НВ оксидов, сульфидов и нитридов могут располагаться в плоскости, параллельной Z-направлению, как равномерно, так и образовывать цепочки, каждая из которых может состоять из частиц различных типов. Определяющими факторами снижения пластичности исследованных образцов в Z-направлении являются общая загрязненность металла оксидными включениями и строчечная морфология скоплений НВ. Причем ухудшать свойства металла могут как цепочки (а точнее – плоские скопления) оксидов алюминия, так и сложных нитридов, содержащих ниобий. Показано, что при относительно низкой плотности скоплений НВ на единицу объема металла основную роль в снижении пластичности в Z-направлении играет их протяженность, если же строчечных скоплений много, то ведущую роль начинает играть расстояние между ними.

Список литературы

1. Горынин И. В., Малышевский В. А., Калинин Г. Ю. и др. Коррозионностойкие высокопрочные аустенитные стали // Вопросы материаловедения. 2009. № 3 (59). С. 7–16.
2. Калинин Г. Ю., Легостаев Ю. Л., Малышевский В. А. и др. Новая коррозионностойкая азотсодержащая аустенитная сталь НС – 51 // Вопросы материаловедения. 1996. № 3 (6). С. 5–15.
3. Калинин Г. Ю., Малышевский В. А., Мушников С. Ю. и др. Влияние степени горячей пластической деформации на микроструктуру и механические свойства аустенитной высокопрочной коррозионностойкой стали 05X19H5Г12АМ2БФ // Вопросы материаловедения. 2003. № 4 (36). С. 5–11.
4. Калинин Г. Ю., Мушников С. Ю., Нестерова Е. В. и др. Исследования структуры и свойств высокопрочной коррозионностойкой азотистой стали 04X20H6Г11М2АФБ // Вопросы материаловедения. 2006. № 1 (45). С. 45–54.
5. Банных О. А., Блинов В. М., Костина М. В. Исследование эволюции структуры азотистой коррозионностойкой аустенитной стали 06X21АГ10Н7МФБ при термомеханическом и термическом воздействии // Вопросы материаловедения. 2006. № 1 (45). С. 9–20.
6. Банных О. А., Блинов В. М., Костина М. В. и др. Влияние режимов горячей прокатки и термической обработки на структуру, механические и технологические свойства аустенитной азотсодержащей стали 05X22АГ15Н8М2Ф – Ш // Металлы. 2006. № 4.
7. Сагарадзе В. В., Уваров А. И., Печеркина Н. Л. и др. Структура и механические свойства толстолистовой азотсодержащей аустенитной стали // Физика металлов и материаловедение. 2006. Т. 102. № 2. С. 250–256.
8. Сагарадзе В. В., Печеркина Н. Л., Завалишин В. А. и др. Влияние скорости охлаждения в интервале 1100–800 °С на механические свойства и структуру азотсодержащей аустенитной стали // Вопросы материаловедения. 2011. № 3 (67). С. 5–12.
9. Сагарадзе В. В., Уваров А. И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: РИ УрО РАН, 2013. 720 с.
10. Малышевский В. А., Калинин Г. Ю., Тепленичева А. С. и др. Высокопрочные аустенитные свариваемые стали для судостроения // Вопросы материаловедения. 2014. № 2. С. 26–35.

УДК 669.14.018.298

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ ЭКОНОМНО ЛЕГИРОВАННОЙ МАРГАНЦЕМ ТРУБНОЙ СТАЛИ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПРЯМОГО МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ БОРОМ И ГЛУБОКОЙ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ МЕТАЛЛА

*А. А. Бабенко, Л. А. Смирнов, В. И. Жучков, Н. И. Сельменских, А. Г. Уполовникова
(Институт металлургии УрО РАН г. Екатеринбург, Россия, babenko251@gmail.com)*

В настоящее время в связи с увеличением строительства протяженных магистральных газопроводов наряду с реализацией эффективных методов термомеханической контролируемой прокатки актуальными являются исследования по оптимизации химического состава высокопрочных трубных сталей путем снижения дорогостоящих легирующих элементов и содержания серы за счет микролегирования и глубокой десульфурации металла. Особое место среди микролеги-

рующих элементов занимает бор, присадки которого в жидкий металл дают возможность одновременно увеличить прочность без снижения пластических свойств стали за счет опережающего развития бейнитного превращения при сдерживании процесса образования полигонального феррита. Микролегирование стали бором осуществляют, как правило, присадками борсодержащих ферросплавов, использование которых увеличивает себестоимость стали. Встречаются публикации, в которых рассматривается возможность восстановления бора из оксидных борсодержащих систем и перехода бора в сталь [1–2]. Производство стали с низким, не более 0,010%, содержанием серы осуществляют, как правило, в сталеразливочных ковшах под шлаками системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ с добавлением плавикового шпата [3–4]. Однако при использовании плавикового шпата при температурах ковшевой обработки стали выделяются газообразные фториды, которые в совокупности с развитием процессов силикатного распада высокоосновных шлаков приводят к ухудшению экологической обстановки [4]. Для формирования высокоосновных, не подверженных силикатному распаду шлаков с сохранением высоких рафинирующих свойств взамен плавикового шпата используют добавки B_2O_3 [4–7].

Цель работы – исследование микроструктуры и механических свойств низкоуглеродистой экономно легированной марганцем трубной стали с элементами прямого микролегирования бором и глубокой десульфурации металла под основными борсодержащими шлаками.

Методика исследования. Фундаментальные результаты исследования вязкости шлаков системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, их рафинирующих свойств и равновесного межфазного распределения бора между шлаком и металлом, приведенные в работах [6–8], легли в основу разработки рационального состава борсодержащих шлаков с повышенной основностью и технологии их формирования в сталеразливочных ковшах на установке ковш-печь (УКП).

Выплавку стального полупродукта осуществляли в 300-тонных кислородных конвертерах АО «АрселорМиттал Темиртау» из фосфористых чугунов двухшлаковым процессом. При выпуске полупродукта из конвертера в сталь-ковш осуществляли отсечку шлака. Продолжительность выпуска плавки из конвертера поддерживали на уровне 7–12 минут. В процессе выпуска плавки осуществляли раскисление стального полупродукта алюминием, кремнием и титаном, легирование марганцем и производили загущение ковшевого шлака присадками извести для снижения содержания серы в металле и исключения развития процесса восстановления фосфора из шлака.

Формирование высокоосновных борсодержащих шлаков при ковшевой обработке трубной стали 17Г1СУ осуществляли 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 [2, 7, 8].

Химический состав сравнительного (без бора) и опытных (с бором) образцов трубной стали 17Г1СУ, после обработки на УКП под высокоосновными борсодержащими шлаками приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав металла сравнительных и опытных плавков

Варианты выплавки стали	Содержание элементов, % (масс.)												
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Nb	Ti	N	Al	B
без бора	0,06	1,4	0,23	0,010	0,014	0,02	0,04	0,04	0,06	0,02	0,005	0,05	0
с бором	0,06	1,4	0,17	0,003	0,014	0,02	0,04	0,07	0,06	0,02	0,006	0,03	0,006
с бором	0,06	1,4	0,16	0,004	0,015	0,02	0,02	0,04	0,05	0,02	0,004	0,04	0,011

Нагрев непрерывно литой заготовки сравнительной и опытных плавков по зонам методической печи начинали с температуры 1150–1270 °С и заканчивали температурой 1250–1280 °С. Температуру металла в конце прокатки поддерживали на уровне 820–860 °С. Исходя из технологических и технических возможностей стана 1700 цеха горячей прокатки АО «АрселорМиттал Темиртау» температуру конца смотки горячекатаного металла толщиной 10 мм поддерживали на уровне 590–630 °С с последующим охлаждением рулонов на адьюстаже на воздухе.

Микроструктурный анализ образцов горячекатаной стали до и после травления проведен с помощью оптического микроскопа Olympus GX-51 с системой анализа изображений SIAMS-700. Измерение микротвердости по Виккерсу (нагрузка 0,1Н) – на микротвердомере Micromet-5103

с системой анализа изображений Thixomet Pro. Величина зерна феррита и аустенита определена в соответствии с ГОСТ 5639. Механические свойства образцов металлопроката определены в лаборатории механических испытаний АО «АрселорМиттал Темиртау» по стандартной методике.

Результаты исследования и их обсуждение. Отдельные технологические и технико-экономические показатели опытных и сравнительных плавов приведены в таблице 2. В качестве сравнительных использовали плавки текущего производства с формированием на УПК основных шлаков с использованием в качестве флюса глиноземсодержащего шлака.

Видно, что разработанный режим присадки шлакообразующих материалов и раскислителей обеспечивает формирование на УПК высокоосновных борсодержащих шлаков, сохраняющих достаточно высокую степень десульфурации металла (ΔS). На опытных плавках стали 17Г1С-У степень десульфурации металла достигает 66,7%, обеспечивая среднее содержание серы в металле на уровне 0,004%. При этом наблюдается снижение расхода извести до 500 кг на плавку и сокращение времени обработки на УПК на 43 минуты.

Таблица 2

Отдельные технологические и технико-экономические показатели опытных и сравнительных плавов трубной стали 17Г1СУ

Показатели	Опытные плавки	Сравнительные плавки
Расход материалов на УПК, кг:		
Известь	2140	2617
Колеманит	258	—
Глиноземсодержащий шлак	—	530
Алюминиевая проволока	115	140
Пирамидальный алюминий	373	381
Ферросилиций	30	260
Силикокальций	150	0
Феррониобий	320	278
Время обработки на УПК, мин.	138	181
$[S]_{нач.}$ УПК, % масс.	0,012	0,010
$[S]_{кон.}$ УПК, % масс.	0,004	0,003
ΔS УПК, % отн.	66,7	68,0
$[B]_{г.м.}$ % масс.	0,008	0

Наряду с десульфурацией металла его выдержка под борсодержащим шлаком сопровождается развитием процесса прямого микролегирования стали бором за счет его восстановления из шлака. На опытном металле при расходе колеманита в количестве 258 кг и восстановителя (пирамидального алюминия) в количестве 373 кг на плавку достигнута концентрация бора в металле на уровне 0,008%.

Основной структурной составляющей исследованных образцов трубной стали является феррит. В сравнительном образце стали, не содержащей бор, наряду с ферритной фазой присутствует небольшое количество перлита (рис.). Микролегирование трубной стали бором сопровождается образованием дисперсной ферритно-бейнитной структуры, которая состоит из мелкозернистого феррита с участками бейнита. О повышении дисперсности ферритно-бейнитной структуры опытных образцов трубной стали свидетельствует уменьшение размера ферритного зерна с 8,7 мкм в сравнительном образце без бора, содержащем 1,4% Mn и 0,010% S, до 6,2 мкм в образце трубной стали, содержащей 0,006% бора, 1,4% марганца и 0,003% S. Увеличение до 0,011% концентрации бора в стали, содержащей 1,4% марганца и 0,004% серы, несмотря на повышение размера ферритного зерна до 6,8 мкм, сохраняет мелкозернистую микроструктуру.

Наряду с формированием дисперсной ферритно-бейнитной структуры прослеживается влияние содержания бора на микротвердость структурных фаз в опытных образцах трубной стали (табл. 3).

Наименьшая микротвердость феррита и перлита, достигающая 180 и 214 HV_{10} соответственно, наблюдается в базовом образце. В опытном образце трубной стали, содержащей 0,006% B, 1,4% Mn и 0,003% S, микротвердость бейнитной фазы увеличивается на 121 единицу, достигая 335 HV_{10} . Повышение концентрации бора до 0,011% обеспечивает рост микротвердости до 400 HV_{10} . При этом микротвердость ферритной фазы, достигая значений 260 HV_{10} , практически

не зависит от содержания бора. Это обусловлено, по-видимому, тем, что бор, являясь достаточно активным элементом, сегрегирует первым на межфазных границах, способствуя увеличению концентрации и равномерности распределения углерода в объеме зерен, и приводит к повышению дисперсности и твердости исследуемых структур опытного металла.

Таблица 3

Микротвердость и размер структурных составляющих

Варианты выплавки стали	Содержание элементов, % (масс.)			Микротвердость, HV ₁₀		Размер зерна феррита, мкм
	B	Mn	S	Перлит (бейнит)	Феррит	
без бора	0	1,4	0,010	214	180	8,7
с бором	0,006	1,4	0,003	335	260	6,2
с бором	0,011	1,4	0,004	400	260	6,8

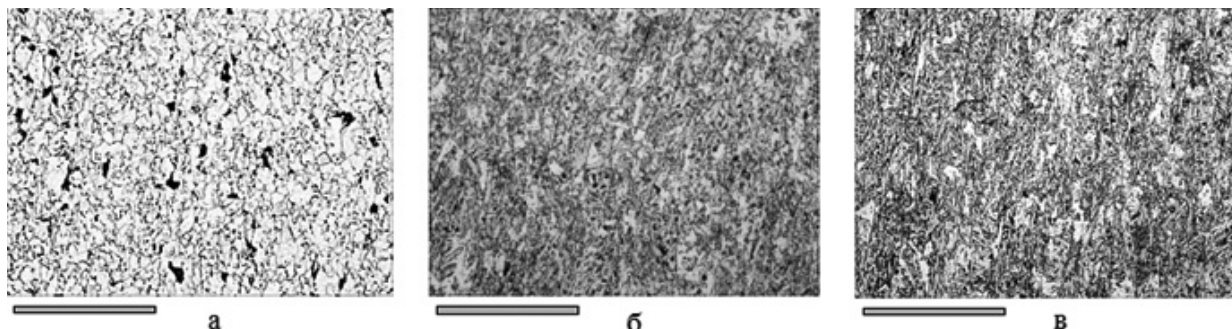


Рис. Микроструктура образцов трубной стали 17Г1СУ, содержащей 0 % В и 1,4 % Мп (а), 0,006 % В и 1,4 % Мп (б) и 0,011 % В и 1,4 % Мп (в)

В микроструктуре опытных образцов трубной стали не выявлено выделений боридных фаз по границам и внутри зерен феррита. Это позволяет предположить, что реализация разработанного режима прямого микролегирования бором глубоко раскисленной алюминием и титаном трубной стали обеспечивает присутствие бора в металле в виде твердого раствора в α-Fe.

Результаты исследования механических свойств сравнительного и опытных образцов горячекатаного листового проката толщиной 10 мм показали, что микролегирование трубной стали бором обеспечивает более высокие прочностные свойства с сохранением пластических характеристик (табл. 3). Например, сравнительный образец трубной стали без бора, содержащий 1,4% марганца и 0,010% серы, относится к классу прочности Х70. Абсолютные значения предела прочности (σ_т) и временного сопротивления (σ_в) достигают 540 и 610 МПа соответственно, сохраняя относительное удлинение, характеризующее пластичность стали, на уровне 25%.

Таблица 3

Механические свойства сравнительного и опытных образцов трубной стали 17Г1СУ

Варианты выплавки стали	Содержание элементов, % (масс.)			Предел текучести σ _т , МПа	Временное сопротивление σ _в , МПа	Относительное удлинение δ, %
	B	Mn	S			
без бора	0	1,4	0,010	540	610	25
с бором	0,006	1,4	0,003	585	685	20
с бором	0,011	1,4	0,004	575	650	18
Х70 [9]				485–605	570–760	–
Х80 [9]				555–675	625–825	–

Микролегирование трубной стали 17Г1СУ бором в количестве 0,006–0,011%, содержащей 1,4% Мп и 0,003–0,004% S, благодаря формированию преимущественно мелкодисперсной ферритно-бейнитной структуры, обеспечивает высокие прочностные свойства. Повышение прочности экономно легированной марганцем трубной стали, микролегированной бором, при реализации указанного выше процесса термомеханической обработки непрерывно литых заготовок обусловлено преимущественно формированием мелкозернистого феррита с участками бейнита.

В пользу решающей роли измельчения зерен феррита в повышении прочности трубной стали, микролегированной бором, свидетельствует выявленная связь между пределом текучести и размером ферритного зерна, удовлетворительно описываемая уравнением Холла – Петча [10]. Доля размера ферритного зерна в повышении прочности экономно легированной марганцем трубной стали превышает 76%, увеличиваясь с 76,3% в сравнительном образце трубной стали без бора с размером ферритного зерна 8,7 мкм до 78,5% в борсодержащей трубной стали с размером ферритного зерна 6,2 мкм.

Лучшие механические свойства получены на образце стали, содержащей 0,006% В, 1,4% Мп и 0,003% S. Абсолютные значения предела текучести (σ_T) и временного сопротивления (σ_B) достигают 585 и 685 МПа соответственно, обеспечивая класс прочности металлопроката Х80 [9] без термической обработки. При этом относительное удлинение сохраняется на уровне 20%, обеспечивая удовлетворительную пластичность горячекатаного металлопроката толщиной 10 мм. Повышение до 0,011% концентрации бора в трубной стали, содержащей 1,4% марганца и 0,004% серы, сопровождается незначительным снижением прочностных свойств и относительного удлинения, характеризующего пластические характеристики проката. Абсолютные значения относительного удлинения (δ), предела текучести (σ_T) и временного сопротивления (σ_B) снижаются до 18%, 575 и 650 МПа соответственно. При этом, несмотря на наблюдаемое снижение прочностных и пластических характеристик горячекатаного металлопроката с увеличением содержания бора до 0,011% в трубной стали, достигнутые абсолютные значения предела текучести (σ_T) и временного сопротивления (σ_B) обеспечивают выпуск готовой металлопродукции класса прочности Х80 без термической обработки.

Заключение. Разработка и внедрение в конвертерном цехе АО «АрселорМиталл Темиртау» технологии формирования на установке ковш-печь высокоосновных борсодержащих шлаков обеспечило прямое микролегирование трубной стали бором в количестве 0,006–0,011% и низкие, не более 0,003–0,004%, концентрации серы в металле.

Микролегирование трубной стали бором сопровождается образованием дисперсной ферритно-бейнитной структуры, которая состоит из мелкозернистого феррита с участками бейнита. О повышении дисперсности ферритно-бейнитной структуры опытных образцов трубной стали свидетельствует уменьшение размера ферритного зерна с 8,7 мкм в трубной стали без бора до 6,2–6,8 мкм в зависимости от содержания бора и серы.

Анализ микроструктуры опытных образцов трубной стали не выявил выделения боридных фаз по границам и внутри зерен феррита. Это позволяет предположить, что реализация разработанного режима прямого микролегирования бором глубоко раскисленной алюминием и титаном трубной стали в сталь-ковше при выпуске металла из конвертера обеспечивает присутствие бора в металле в виде твердого раствора в α -Fe.

Микролегирование бором в количестве 0,006–0,011% трубной стали, содержащей 1,4% марганца и 0,003–0,004% серы, обеспечивает производство горячекатаного металлопроката толщиной 10 мм, класса прочности Х80 без термической обработки.

Повышение прочности экономно легированной марганцем трубной стали 17Г1СУ, микролегированной бором, обусловлено преимущественно формированием мелкодисперсной ферритно-бейнитной структуры, состоящей из мелкозернистого феррита с участками бейнита. В пользу решающей роли измельчения зерен феррита в повышении прочности трубной стали, микролегированной бором, свидетельствует выявленная связь между пределом текучести и размером ферритного зерна, удовлетворительно описываемая уравнением Холла – Петча. Доля размера ферритного зерна в повышении прочности экономно легированной марганцем трубной стали превышает 76%, увеличиваясь с 76,3% в сравнительном образце трубной стали без бора с размером ферритного зерна 8,7 мкм до 78,5% в борсодержащей трубной стали с размером ферритного зерна 6,2 мкм.

Благодарности. Авторы благодарят за помощь и участие в работе Добромиллова А. А., Саврасова А. И., Кутдусову Х. В., Ермакову В. П., Маршук Л. А., Смирнову В. Г., Сычева А. В., Гулякова В. С., Салину В. А.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-08-00825.

Список литературы

1. Виноров С. М. Бор, кальций, ниобий и цирконий в чугунах и сталях. М.: ГНТИ по черной и цветной металлургии, 1961. 459 с.
2. Бабенко А. А., Жучков В. И., Леонтьев Л. И. и др. Микролегирующие элементы в стали бором – перспективное направление повышения конкурентоспособности отечественной металлопродукции // Тр. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург: УИПЦ, 2013. С. 162–165.
3. Чумаков С. М., Ламухин А. М., Зинченко С. Д. и др. Концепция производства низкосернистых сталей на ОАО «Северсталь» с учетом технологических аспектов // Труды VI конгресса сталеплавателей. М.: Черметинформация, 2001. С. 63–66.
4. Hongming, W., Tingwang Z., Hua Z. et al. Effect of B_2O_3 on Melting Temperature, Viscosity and Desulfurization Capacity of CaO – based Refining Flux // ISIJ International. 2011. Vol. 51. № 5. P. 702–708.
5. Акбердин А. А., Киреева Г. М., Медведовская И. А. Влияние B_2O_3 на вязкость шлаков системы CaO – SiO_2 – Al_2O_3 // Известия АН СССР. Металлы. 1986. № 3. С. 55–56.
6. Бабенко А. А., Жучков В. И., Леонтьев Л. И., Уполовникова А. Г. Равновесное распределение бора между металлом системы Fe-C-Si-Al и боросодержащим шлаком // Известия вузов. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 9. С. 752–758.
7. Пат. РФ № 2562849. Шлаковая смесь для обработки стали в ковше / Бабенко А. А., Жучков В. И., Селиванов Е. Н. и др. Опубл. 10.09.2015. Бюл. № 25.
8. Пат. № 30964 (Республика Казахстан). Шлаковая смесь для обработки стали в ковше / Бабенко А. А., Жучков В. И., Селиванов Е. Н., Сычев А. В. Опубл. 15.03.2016.
9. Стандарт (США) API Spec 5L. Нефтегазовая промышленность – Трубы стальные для трубопроводных транспортных систем. 2008.
10. Смирнов М. А., Пышминцев И. Ю., Борякова А. Н. Влияние скорости охлаждения на свойства низкоуглеродистой трубной стали // Вестник ЮУрГУ. 2007. № 9. С. 15–18.

Раздел 7

ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОК-ЗАГОТОВОК ИЗ БЕЗВОЛЬФРАМОВОГО ТВЕРДОГО СПЛАВА СВС-ПРОЦЕССОМ С КОМПАКТИРОВАНИЕМ

В. Г. Цикарев¹, А. А. Филиппенков^{1,2}, А. В. Алабушев², М. А. Филиппов³, В. А. Ерцев⁴

(1 – ООО «НПП ФАН», г. Екатеринбург, Россия, tsikarevv@mail.ru;

2 – ООО «СВС-Композит», г. Екатеринбург, Россия, alabushev.aleks@mail.ru;

3 – УрФУ им. Первого президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, Filma1936@mail.ru;

4 – ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия, uim@ural.ru)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) как способ создания тугоплавких соединений был изобретен в 1967 г. российскими учеными – академиком Мержановым А. Г., профессорами Боровинской И. П. и Шкиро В. М. при изучении безгазового горения смесей порошков металлов и неметаллов [1]. К настоящему времени создано около 100 разновидностей технологий СВС получения функциональных порошков, пористых изделий, литых изделий, для нанесения покрытий, для сварки деталей и др. [2]. Для получения беспористых материалов и изделий заданной формы используется силовое СВС-компактирование. Этот тип технологии, в котором не успевшие остыть горячие пористые продукты СВС уплотняются внешними силовыми воздействиями, например прессованием, относится к технологическому типу ТТ-3.

Для получения безвольфрамовых твердых сплавов на основе СВС лежит реакция синтеза карбида титана, имеющая тепловой эффект 3480 кДж/кг:



При этом в СВС-шихту в качестве связки карбидов титана вводят никель или дополнительно к нему молибден и медь. При этом получают сплавы, в частности марок СТИМ-2, СТИМ-2А, СТИМ-2/20Н [2]. Доля карбидной составляющей в этих сплавах весьма высока и составляет 60–90 вес. %.

Предлагаемый методологический подход заключался в следующем: вместо никеля и других элементов ввести в СВС-шихту только медь. Такой способ в принципе известен [3], особенностью является то, что весь титан шихты взаимодействует со стехиометрическим количеством углерода с образованием карбидов, а медь находится в составе материала в элементарном состоянии со всеми присущими ей низкими физико-механическими свойствами. В то же время медь с титаном могут образовывать интерметаллиды различных составов (куприды титана) – Cu_4Ti , Cu_2Ti , Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , CuTi , CuTi_2 и др. с температурой плавления ниже, чем у меди [4]. Формирование этих интерметаллидов идет и с выделением тепла, что способствует прохождению СВС-реакций.

Куприды титана имеют твердость более высокую – около 4500–5500 МПа ($\approx 45\text{--}55$ HRC) [5], чем медь, а также ее сочетания с твёрдосплавными отходами – 3500 МПа (≈ 35 HRC) [6]. Показано, что относительная износостойкость таких купридов титана, как Cu_4Ti_3 , CuTi , выше, чем стали 40 (HRC 49–53) в 1,6–2,4 раза [5].

В условиях образования купридов титана можно снизить долю карбидов титана в сплаве до величины менее 60% (масс.). Таким образом, главный вопрос проведения СВС-реакций в данном случае – выбор оптимального соотношения в СВС-шихте компонентов – титана, сажи и меди, при котором вводимый углерод образует с титаном карбиды, а вводимый дополнительный титан образует с медью куприды титана.

Первоначально провели оценку автогенности горения СВС-шихт, составленных из порошка титана марки ТПП-7 с расходом 52–70% (масс.), порошка меди ПМС-В с расходом 19–41% (масс.), сажи марки П-803 (технический углерод) с расходом 7–12% (масс.). Методика экспериментов состояла в приготовлении уплотненных образцов шихты, завернутых в бумагу (типа «сигар»), и инициировании реакций с одной из сторон с помощью паяльной лампы, с последующей визуальной оценкой характера горения (рис. 1.).

Из всех опробованных составов наиболее «вялое» горение зафиксировано при расходе сажи 7% (масс.). Фазовый анализ продуктов горения при расходе сажи до 12% (масс.) показал присутствие в них карбида титана – TiC от 48 до 68% (масс.) и в различных сочетаниях интерметаллидов

медь-титан, а именно CuTi , CuTi_2 , Cu_3Ti_2 , Cu_3Ti . Их наличие в составе материала позволяет обеспечить более высокие показатели по износостойкости в сравнении со связкой на основе только свободной меди.



Рис. 1. Горение двух образцов СВС-шихты системы Ti-Cu-C

Шихту для укрупненных экспериментов СВС-процесса системы Ti-Cu-C в виде порошка титана, порошка меди и сажи смешивали, засыпали в форму, инициировали горение. По окончании реакции производили прессование, извлечение продукта и охлаждение его в песке. В результате получали (рис. 2) заготовки волок с наружным диаметром 70–100 мм и внутренним диаметром 40–60 мм. Проводили визуальную оценку плотности, измеряли твердость и вырезали образцы для рентгеноструктурного фазового анализа и испытания на абразивную износостойкость.

Рентгеноструктурный фазовый анализ проведен на автодифрактометре STADI-P в медном $K\alpha$ -излучении. Дифрактограммы сняты в угловом интервале от 5 до 90° при шаге сканирования 0,03 с выдержкой 20 с. Полуколичественный фазовый анализ выполнен с использованием дифракционного файла PDF 2 (ICID, USA, Release 2016) по программе Match v.3.11.

Для оценки относительной износостойкости сплавов принята методика изнашивания по закрепленному абразиву, на лабораторной установке, схожей с известной методикой по ГОСТ 17367-71. В качестве эталона принята марка стали X12MФЛ с твердостью HRC 63 (после закалки от 1020 °С в масло). Образцы размером 10×10×25 мм совершали возвратно-поступательное движение торцевой частью по шлифовальной бумаге 14A32MН481 (ГОСТ 6456-82) на корундовой основе. Относительную износостойкость оценивали по результатам двух параллельных испытаний по потере массы образца-эталона и испытываемых образцов.



Рис. 2. Заготовки волок, полученные СВС-процессом и компактированием из композиционного материала системы Ti-Cu-C после обдирки, электроэрозионной обработки и шлифования

Составы СВС-шихт для получения композиционных материалов на основе карбидов титана и интерметаллидов титан-медь, их фазовый состав и результаты испытаний приведены в таблице. Количество сажи в шихте меняли от 8 до 15%. Доля (в %) сажи по отношению к стехиометрическому количеству для образования карбида титана – TiC из всего введенного в шихту порошка титана приведена в скобках.

Из приведенных данных следует, что при повышенном расходе сажи – 15% количество карбида титана составляет 81,4%, интерметаллиды титан-медь практически отсутствуют, а введенная в состав шихты медь находится в свободном состоянии. Наличие в составе материала свободной меди предопределяет относительно невысокий уровень твердости (40 HRC) и износостойкости

(0,9 от эталона). В то же время карбид титана даже в меньшем количестве обеспечивает более высокую твердость (50–52 HRC) и износостойкость (1,8–2,0 от эталона), если его связкой служат интерметаллиды медь-титан разных составов. В последующих экспериментах при принятии дополнительных мер по снижению пористости заготовок была достигнута твердость до 58–60 HRC.

Таблица

Составы СВС-шихт системы Ti-Cu-C, фазовый состав полученных сплавов и их свойства

№ опыта	Состав шихты, масс. %			Выявленные в материале фазы и их массовая доля, %									HRC	ОКИ*
	Порошок титана	Сажа	Порошок меди	TiC	Ti ₂ C	TiCu	TiCu ₃	Ti ₂ Cu	Ti ₂ Cu ₃	TiCu ₂	Cu _{св.}	Cu ₂ O		
1	65	15(92)	20	81,4	—	—	1,5	—	—	—	12,4	4,7	45	0,9
2	64	12(75)	24	61,4	2,8	7,2	10,3	15,3	—	—	1,2	1,8	50	1,8
3	60	10(66)	30	54,4	1,6	18,4	8,4	12,2	—	4,2	—	0,8	50	1,8
4	58	9(62)	33	51,6	—	8,4	18,8	15,2	2,9	3,1	—	—	52	2,0
5	56	8(57)	36	49,9	2,1	—	19,8	14,8	4,3	3,7	2,5	2,9	50	1,8

* Относительный коэффициент износостойкости.

Для оценки конкретных количеств реагентов в составе СВС-шихт на базе проведенных экспериментов разработан алгоритм расчета, учитывающий расходы сажи и титана для образования карбидов, а также меди для образования купридов титана, при средней доле титана в них в пределах 0,3–0,45. По алгоритму рассчитано следующее оптимальное соотношение компонентов СВС-шихты, масс. %: сажа 9–13; порошок титана 54–67; порошок меди 20–37. На состав СВС-шихты и способ получения твердого сплава системы Ti-Cu-C получен патент РФ № 2691656 с приоритетом от 22 января 2018 г.

В настоящее время изготовлены опытные образцы волок-заготовок по размерам, заказанным Первоуральским новотрубным и Синарским трубным заводами, Каменск-Уральским и Ревдинским заводами по обработке цветных металлов, где изделия проходят промышленные испытания. Созданный производственный участок способен обеспечить потребности указанных предприятий в волокнах-заготовках, изготавливаемых по новой технологии.

Следующей задачей является выбор дополнительной конкретной номенклатуры изделий из данного нового материала, которые при эксплуатации оборудования дадут экономический эффект за счет увеличения их срока службы, в том числе обеспечат конкурентоспособность в сравнении с дорогими импортными изделиями.

Работа выполнена при поддержке ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» – соглашение № 1762 ГС1 / 24296.

Список литературы

1. А. с. СССР № 255221. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Оpubл. 11.11.1971. Бюлл. № 11.
2. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса: сборник статей / отв. ред. А. Г. Мержанов. Черноголовка: Территория, 2003. 368 с.
3. Пат. РФ № 1338209. Способ получения изделий из композиционных материалов на основе карбида титана / В. А. Алабушев, А. С. Рожков. Оpubл. 25.07.1995. Бюлл. № 7.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 337 с.
5. Евстропов Д. А. Формирование структуры и свойств композиционных покрытий системы Cu-Ti на поверхности медных изделий: дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Волгоград: ВГТУ, 2016. 199 с.
6. Пат. РФ № 2472866. Порошковый износостойкий материал и способ его изготовления / В. Л. Гиришов, А. А. Александров, И. В. Крупнова, В. Н. Цеменко, В. В. Часов, Е. В. Шалашов. Оpubл. 20.01.2013. Бюлл. № 1.

ГЕНЕРАТОР НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ПОСТОЯННОГО ТОКА ДЛЯ ПЛАЗМЕННОЙ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОЙ ОБРАБОТКИ 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, makhach@mail.ru)*

В последние годы появился интерес к генераторам низкотемпературной плазмы (ГНП) как возможному инструменту плазменной обработки бытовых и промышленных отходов. Это связано с тем, что при температуре $4\div 5$ кК происходит расщепление любого вещества до электронов, ионов и радикалов. Основным преимуществом плазмохимической технологии является универсальность в отношении перерабатываемых веществ [1], но, несмотря на это, их широкое распространение сдерживается отсутствием надежных дуговых плазмотронов с достаточным ресурсом непрерывной работы. Выбор в пользу дуговых генераторов низкотемпературной плазмы связан с тем, что такие плазмотроны, в отличие от других типов, могут обеспечить существенно более высокую рабочую температуру (более ~ 4000 °С) и, соответственно, повысить качество переработки отходов. Анализ различных конструкций плазмотронов, работающих в диапазоне мощностей от нескольких кВт до десятков МВт, показывает, что наиболее устойчивый режим работы и максимальный ресурс имеют ГНП при использовании в качестве плазмообразующего газа аргона [2–4]. При утилизации отходов применение аргона в промышленных масштабах экономически нецелесообразно, поэтому выгодно использовать доступные смеси газов, например, азот или воздух с добавлением смеси пропана и бутана. Использование такого плазмообразующего газа [5] приводит к образованию в полости катода и на внутренней поверхности анода преимущественно среды из углеродосодержащего газа. Образовавшиеся в результате диссоциации молекул пропана или бутана и ионизации атомов углерода положительные ионы углерода под действием прикатодного падения потенциала осаждаются на медной водоохлаждаемой поверхности, образуя углеродный наноструктурированный слой, т.е. происходит регенерация материала электродов, что в разы увеличивает его ресурс. Кроме этого, при использовании молекулярных газов в качестве плазмообразующего газа в ГНП необходимо также затрачивать энергию на процессы ионизации и диссоциации, что приводит к увеличению энтальпии плазмы и многократному увеличению ее теплопроводности. Так, у соединения метана и углекислого газа в соотношении 1:2 теплопроводность в 20 раз больше, чем у аргона [6].

В промышленных масштабах необходимы плазмотроны большой мощности (порядка МВт и выше), работающие на смеси различных газов. С этой целью для исследования влияния малой добавки пропана к плазмообразующему газу (аргон, азот, воздух) на ресурс электродов был создан экспериментальный плазмотрон с вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом выходного электрода (рис. 1), обеспечивающий высокие расходные характеристики и ресурс плазмотрона, эффективный нагрев рабочей среды и малые тепловые потери в водоохлаждаемые части ГНП [4] и позволяющий после установки соответствующих электродов получать на выходе плазменный поток различных газов (аргон, азот, воздух).

Одной из важнейших характеристик разряда в генераторе низкотемпературной плазмы является его вольт-амперная характеристика (ВАХ). Падающий характер ВАХ для ГНП с продольным потоком газа и самоустанавливающейся длиной дуги, во-первых, влечет за собой жесткие требования к источнику электрического питания для ее стабилизации. Во-вторых, с увеличением тока напряжение горения дуги падает, соответственно, мощность увеличивается гораздо медленнее, чем ток, в то время как ресурс ГНП во многом определяется величиной силы тока дуги [2–4]. На рисунке 2 показаны ВАХ разработанного генератора плазмы для рабочего газа аргона, азота и воздуха при различных значениях расхода газа. Видно, что ВАХ имеет практически не меняющееся с током напряжение горения дуги с расширенной (по сравнению с дугами в цилиндрических каналах) зоной устойчивого горения в области малых токов.

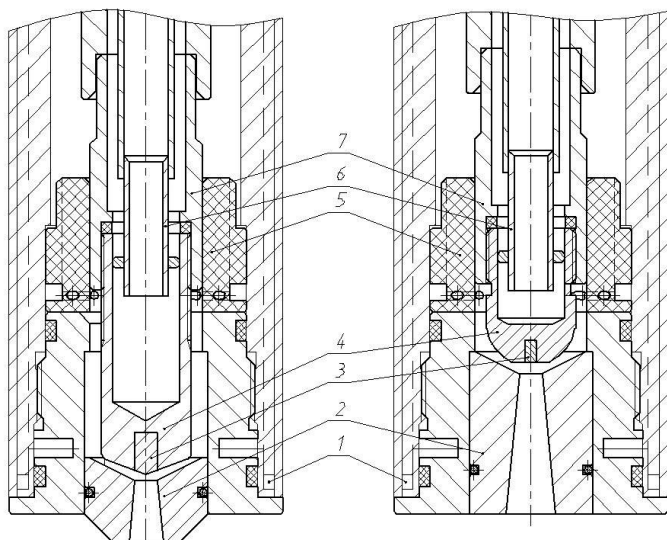


Рис. 1. Конструкция плазмотрона

(рабочий газ слева – аргон, справа – азот и воздух):

1 – корпус плазмотрона; 2 – сопло анод; 3 – вставка из тугоплавкого материала; 4 – катод; 5 – изолятор; 6 – трубка охлаждения катода; 7 – катододержатель

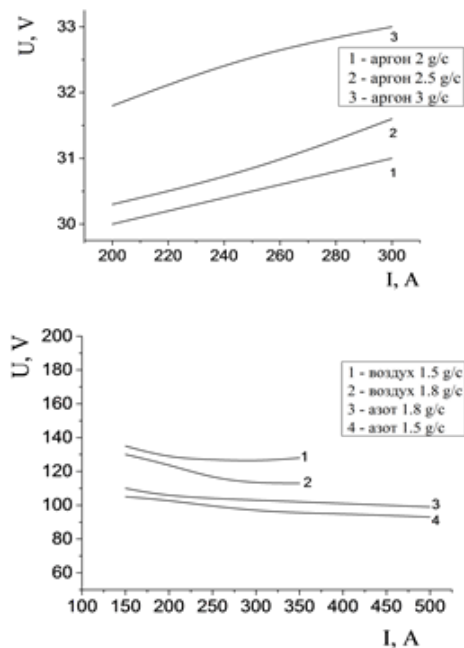


Рис. 2. ВАХ плазмотрона

Для оценки КПД плазмотрона были определены тепловые потоки в водоохлаждаемые части плазмотрона измерением расхода и температуры воды на входах и выходах основных узлов ГНП. По результатам измерения КПД плазмотрона составил $\sim 60\%$ для рабочего газа аргона и $\sim 80\%$ для азота и воздуха. Были выполнены калориметрические измерения тепловых потоков плазмы для различных значений силы тока, расхода газа и расстояния от среза сопла плазмотрона, отводимых водой при охлаждении многосекционного торца калориметра из меди. При изменении мощности плазмотрона в диапазонах $5\div 10$ кВт при работе на аргоне и $20\div 50$ кВт при работе на азоте и воздухе расстояния от среза сопла $10\div 30$ мм плазменная струя при нормальном ее падении на калориметр обеспечивает удельные тепловые потоки в пределах $0,02\div 1$ кВт/см² плазмы аргона и $0,1\div 10$ кВт/см² плазмы азота и воздуха.

Скорость плазменного потока определяли измерением полного давления с помощью трубки Пито, представлявшей собой изогнутый капилляр, заключенный в медный корпус, который охлаждался проточной водой [4]. Измерения показали, что в зависимости от начальных условий на расстоянии $0\div 30$ мм от среза сопла скорость потока плазмы меняется в пределах $990\div 300$ м/с.

Спектральные исследования плазмы аргона, азота и воздуха показали наличие в исследуемых спектрах большого числа линий атомарного аргона ArI, азота NI и кислорода OI, что позволяет использовать метод «больцмановской экспоненты» для определения T_e [7, 8]. Концентрацию электронов в приосевой области плазменной струи можно оценить по полуширине линий H_α и H_β . Так, например, на срезе сопла при токе 250 А температура и концентрация электронов в приосевой плазме аргона $T_e = 12$ кК, $n_e = 10^{17}$ см⁻³, азота $T_e = 10$ кК, $n_e = 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³, воздуха $T_e = 8$ кК, $n_e = 10^{16}$ см⁻³.

На следующем этапе были проведены исследования влияния на катод малой добавки пропана к плазмообразующему газу. Для этого использована экспериментальная установка (рис. 3) и методы исследований, подробно описанные в работах [7–9]. ГНП состоит из трех секций. Первая секция представляет собой катододержатель с катодом из стержневого лантанированного вольфрама, чистого вольфрама или гафния диаметром 5 мм, который впрессован или впаян в водоохлаждаемый медный держатель. Катод представляет собой конус с углом 60 градусов. Вторая секция – сопло с водяным охлаждением, которое электрически изолировано от анодной и катодной частей и имеет два смотровых окна, предназначенных для наблюдения за катодом и прикатодной плазмой при работе ГНП. Третья секция – медный анод с расширяющимся выходным каналом. Из первого смотрового окна четкое изображение вершины катода проецировалось (с помощью фокусирующего объектива) на высокоскоростную черно-белую камеру Phantom Miro M110. Из противоположного окна изображение дуги проецировалось (с помощью кварцевой фокусиру-

юшей линзы с фокусным расстоянием 220 мм) на входной световод трехканального спектрометра Avaspec 2048.

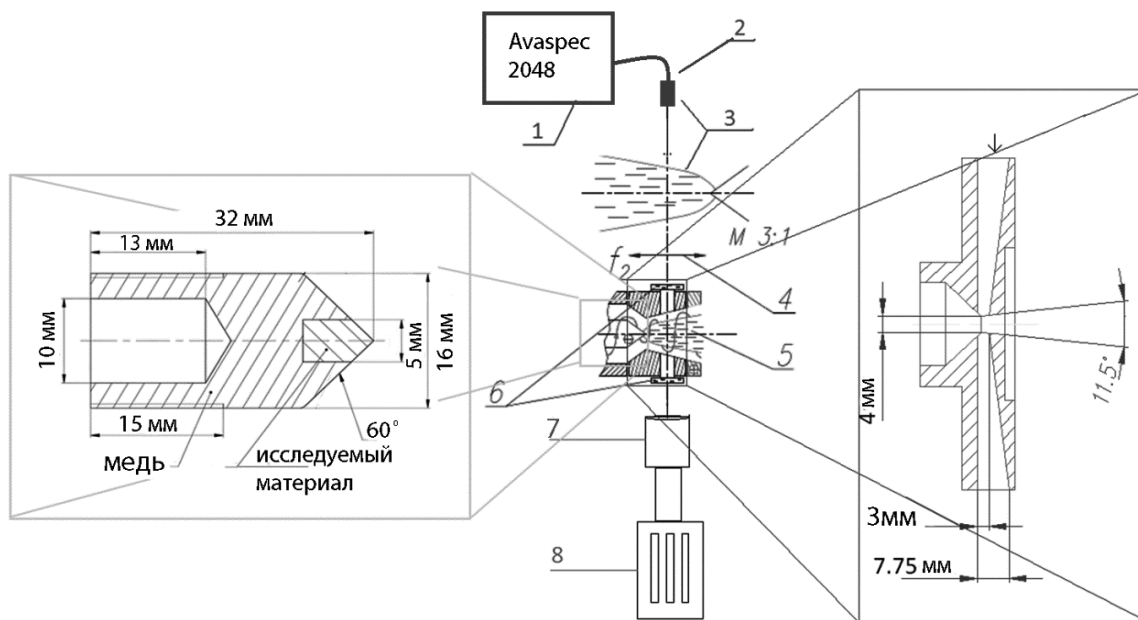


Рис. 3. Экспериментальная установка:

- 1 – спектрометр Avaspec 2048; 2 – световод; 3 – проецируемое изображение плазменного потока;
4 – фокусирующая линза; 5 – плазменный поток; 6 – кварцевые смотровые окна;
7 – фокусирующая линза Nikon Nikkor 100–200 мм; 8 – скоростная камера Phantom Miro M110**

Исследования проводили для чистых газов: азот (расход 2 г/с), аргон (2 г/с), воздух (1 г/с) и с добавлением до 1% пропана при токах дуги 150÷200 А (рис. 3). Чистый и лантанированный вольфрам использовался в аргонной и азотной среде, а гафний во всех трех средах.

Во время работы вершина катода из лантанированного вольфрама находилась в твердом состоянии, наиболее интенсивное разрушение происходило в момент зажигания дуги (первые 100 мс). При добавлении пропана одновременно протекали два процесса – унос материала электрода из центра катодного пятна и прирост материала по кромке катодного пятна. Наибольшую скорость осаждения наблюдали в аргонной среде. Осаждаемый материал при достижении определенного значения разрушался и уносился потоком.

Интенсивное разрушение чистого вольфрама имеет место в момент зажигания дуги. После подачи пропана начинается резкий унос массы вольфрама и увеличение катодного пятна. В отличие от лантанированного вольфрама на чистом вольфраме осаждение углерода начиналось только после достижения определенной площади привязки катодного пятна. Наибольшая скорость осаждения углерода, как и для лантанированного вольфрама, наблюдали в аргонной среде.

Вершина катода из гафния при всех экспериментах находилась в жидкой фазе, при добавлении пропана разрушение происходило до достижения определенной площади привязки катодного пятна. В аргонной и азотной среде на кромке вставки происходит рост углеродного слоя со скоростью ~0,1 мм/мин. В воздушной среде при переходе в стационарный режим не было зафиксировано изменения формы поверхности катода, возможно, унос компенсируется осаждением.

Было проведено также изучение работы ГНП при силе тока дуги 100 А с добавлением к азоту максимально возможного количества пропана, при котором не нарушалась стабильность горения дуги. Для данной конструкции плазматрона при расходе азота ~0,45 г/с максимально возможный расход пропана составил ~0,33 г/с, что составляет не более ~73% от расхода плазмообразующего газа.

Создан высокоресурсный ГНП со сменными электродами, позволяющий получать на выходе высокоэнтальпийный плазменный поток различных газов (аргон, азот, воздух), являющийся прототипом более мощного плазматрона для эффективной плазменной обработки промышленных отходов. Исследовано влияние добавки пропана к плазмообразующему газу на состояние катодов с вставками из чистого вольфрама, лантанированного вольфрама и гафния. При малой

добавке пропана (1%) выявлен восстановительный эффект материала вставки. Также для данной конструкции ГНП расход пропана имеет верхний предел при вводе его вместе с плазмообразующим газом – не более ~73% от расхода плазмообразующего газа, при котором не нарушается стабильность горения дуги.

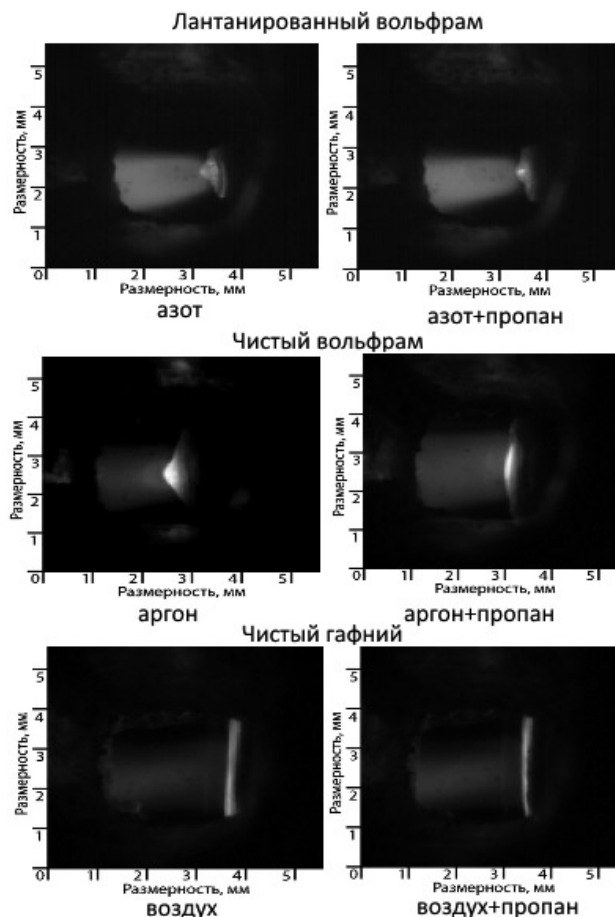


Рис. 4. Вид катодов после экспериментов

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 18-29-24203-мк.

Список литературы

1. Sanlisoy A., Carpinlioglu M. O. A review on plasma gasification for solid waste disposal // International journal of hydrogen energy. 2017. Vol. 42. P. 1361–1365.
2. Коротеев А. С., Миронов В. М., Свирчук Ю. С. Плазмотроны: конструкции, характеристики, расчет. М.: Машиностроение, 1993. 296 с.
3. 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.
4. Гаджиев М. Х., Куликов Ю. М., Сон Э. Е. и др. Эффективный генератор низкотемпературной плазмы аргона с расширяющимся каналом выходного электрода // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 15–24.
5. Гольш В. И., Карпенко Е. И., Лукьященко В. Г., Мессерле В. Е., Устименко А. Б., Ушанов В. Ж. Высокорекурсивный электродуговой плазмотрон // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. Вып. 4. С. 371–376.
6. Pershin L., Chen L., Mostaghimi J. Plasma Spraying of Metal Coatings Using CO₂-Based Gas Mixtures // J. J Therm Spray Tech. 2008. V. 17. P. 608.
7. Gadzhiev M. Kh., Sargsyan M. A., Tereshonok D. V., Tyuftayev A. S. Investigation of the argon arc binding to the lanthanated tungsten cathode // EPL-EUROPHYS LETT. 2015. Vol. 111. 25001.
8. Gadzhiev M. Kh., Sargsyan M. A., Tereshonok D. V. and Tyuftayev A. S. One more study of argon arc binding to pure tungsten cathode // EPL-EUROPHYS LETT. 2016. Vol. 115. 35002.
9. Sargsyan M. A., Gadzhiev M. Kh., Tereshonok D. V. and Tyuftayev A. S. Investigation of argon arc binding to the hafnium cathode // Physics of Plasmas. 2018. Vol. 25. 073511.

ПЛАЗМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

*М. Х. Гаджиев, М. А. Саргсян, М. В. Ильичев, А. С. Тюфтяев, Э. Е. Сон
(ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН»,
г. Москва, Россия, m.sargsyan86@mail.ru)*

Проблема повышения сопротивления усталости и износостойкости деталей приобретает большую актуальность в связи с непрерывно повышающимися требованиями к надежности и долговечности конструкций. Перспективным направлением повышения эксплуатационной стойкости изделий представляется применение технологии плазменного поверхностного упрочнения [1–3]. Плазменное воздействие при поверхностном упрочнении сталей характеризуется высокими скоростями нагрева и охлаждения, малой длительностью пребывания металла при температурах выше критических и возможностью одновременной реализации химико-термической обработки. При этом происходят фазовые и структурные превращения, отличающиеся от получаемых при традиционных способах поверхностной обработки. Использование в качестве рабочего газа азота одновременно с закалкой приводит к азотированию поверхностного слоя, повышающего уровень эксплуатационных свойств изделий. Технология эффективна для упрочнения коленчатых валов, различных валков и валов, например, металлургического оборудования, крановых колес и т. п., а также для обработки цельнокатаных колес и бандажей колесных пар тягового и подвижного состава железных дорог [4–9].

Анализ результатов экспериментальных исследований процессов в генераторах низкотемпературной плазмы (ГНП) показал возможность совершенствования конструкции плазмотронов с целью повышения эффективности плазменных технологий обработки стальных изделий. Плазменная обработка поверхности металла, например, гребней железнодорожных колес, проводится с помощью ГНП с расширяющимся каналом выходного электрода и преобразователем потока (рис. 1) [5, 6]. Он представляет собой гидродинамический переходный участок, в котором цилиндрическая струя низкотемпературной плазмы, вытекающая из расширяющегося канала ГНП, преобразуется в плоскую струю и подается на обрабатываемую поверхность изделия. Выбор в пользу этого типа плазмотрона связан с тем, что такая конструкция обеспечивает горение дуги в ламинарном потоке при высокой скорости газа на входе в сопло, а также эффективность нагрева рабочей среды при малых тепловых потерях в водоохлаждаемые части устройства [5, 10].

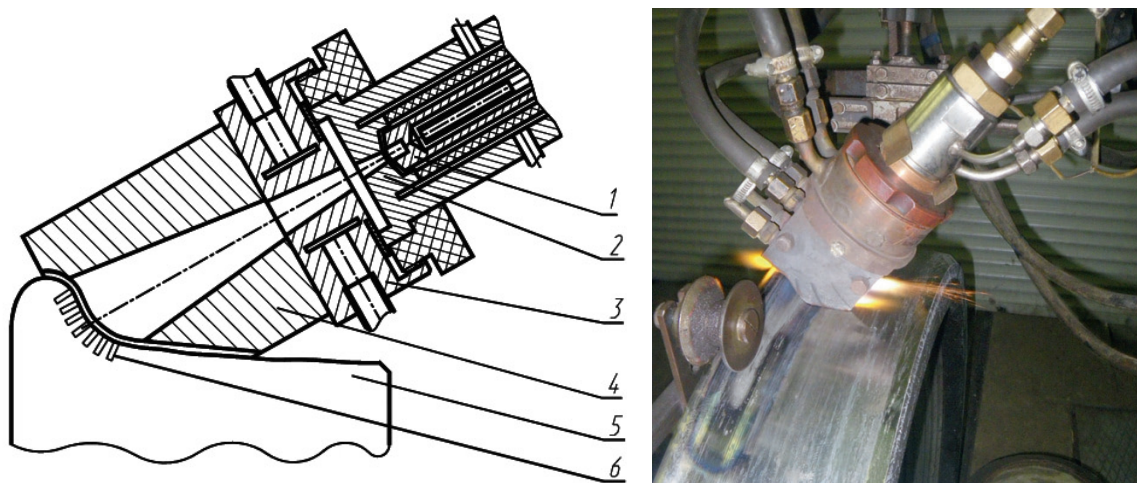


Рис. 1. Устройство для плазменной обработки колесных пар:
плазмотрон (1 – катод; 2 – сопло; 3 – анод); 4 – преобразователь потока; 5 – колесо, 6 – калориметр

Важной характеристикой ГНП является ресурс, который в основном определяется сроком службы катода и анода. Как известно, долговечность электродов зависит от силы тока. Поэтому особое внимание уделяли созданию плазмотрона с такой вольт-амперной характеристикой

(ВАХ), при которой появляется возможность увеличения напряжения дуги при меньшем токе с обеспечением требуемой мощности дуги. При сравнении ВАХ плазмотронов с расширяющимся и цилиндрическим каналом выходного электрода (рис. 2) показано, что разработанный плазмотрон имеет явно выраженные возрастающие ВАХ и большую область существования дуги.

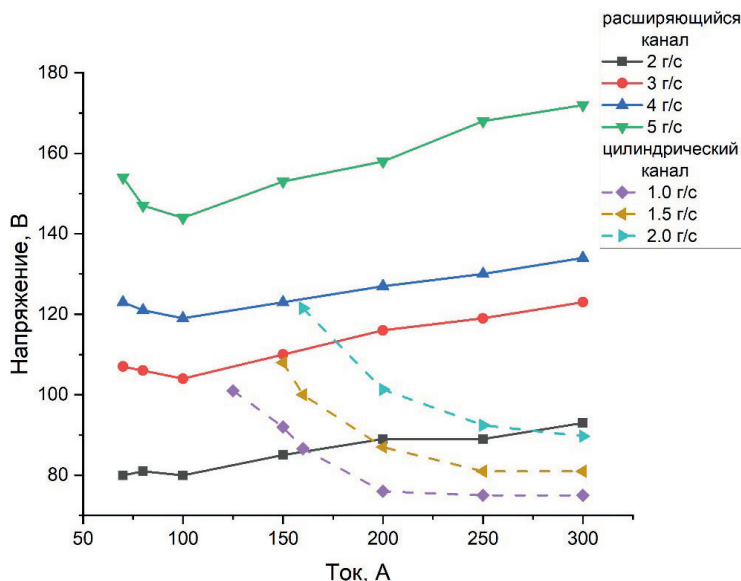


Рис. 2. Зависимость ВАХ от расхода азота: расширяющийся канал секционированного выходного электрода (сплошные линии) и цилиндрический канал секционированного выходного электрода (пунктирные линии)

Для определения оптимальных технологических параметров плазменного упрочнения проведено экспериментальное изучение влияния мощности нагрева, расхода газа и скорости обработки на параметры макро- и микроструктуры, твердость, сопротивление разрушению и фазовый состав упрочненной зоны стали 60Г (рис. 3, 4). Установлено, что при повышении мощности нагрева, расхода газа и снижении скорости глубина зоны термического влияния (ЗТВ) возрастает. Снижение скорости обработки приводит к увеличению твердости упрочненной поверхности, тогда как при изменении мощности нагрева и расхода газа твердость существенно не изменяется. При исследовании микроструктуры термоупрочненного и переходных слоев (рис. 5, 6) выявлено пять участков с различным типом микроструктуры: 1 – тонкий поверхностный слой с аустенитной микроструктурой толщиной ~30 мкм, в котором наблюдается прорастание игл фермообразного мартенсита вглубь данного слоя; 2 – структура типа низкоотпущенного пакетного мартенсита со средней микротвердостью $H_{0,981} = 6000$ МПа и толщиной слоя ~1 мм; 3 – зона неоднородной промежуточной структуры, представляющая собой смесь участков троостомартенсита с $H_{0,981} = 4200$ МПа и бесструктурного мартенсита с $H_{0,981} = 6120$ МПа (толщина этого слоя ~ 0,8 мм); 4 – промежуточная структура троостосорбита с $H_{0,981} = 3370$ МПа толщиной ~1,3 мм; 5 – структура основного металла – сорбит отпуска с участками феррита по границам зерен с $H_{0,981} = 3230$ МПа.

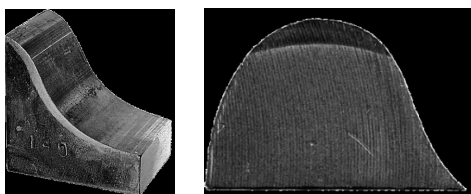


Рис. 3. Макрошлифы обода колеса и гребня колесной пары после плазменного упрочнения



Рис. 4. Детали металлургического оборудования после плазменного упрочнения

Исследования показали, что при плазменной обработке происходит насыщение поверхностного слоя азотом и образуется широкий спектр структур. При этом глубокая и плавная переходная зона обеспечивает более прочное сцепление упрочненного слоя с основным металлом и является одной из причин повышенного сопротивления разрушению. Дополнительным фактором

повышения уровня свойств упрочненной стали является релаксация напряжений, возникающих при эксплуатации, за счет фазового $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в слое высокоазотистого аустенита.

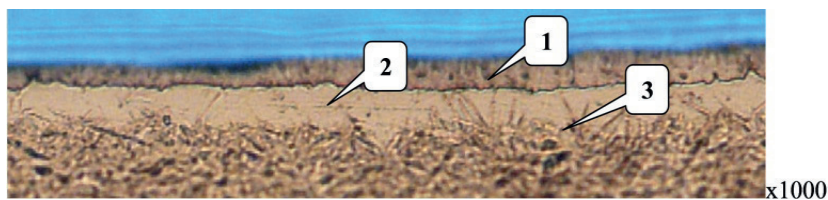


Рис. 5. Микроструктура поверхности упрочненной зоны: 1 – слой нитридов и оксидов; 2 – слой азотистого аустенита; 3 – слой фермообразного мартенсита

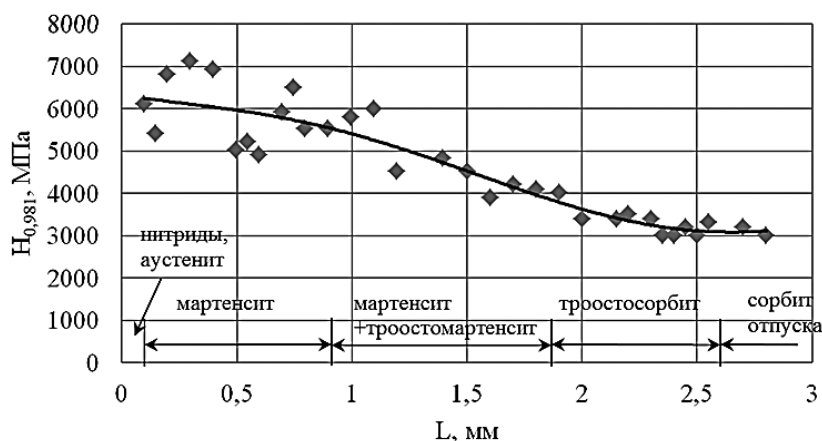


Рис. 6. Распределение микротвердости по глубине упрочненного слоя

На основе результатов исследования влияния режимов плазменной обработки на фазовый состав, структурное состояние, механические свойства при изгибе и сопротивление разрушению стали 60Г оптимизированы технологические параметры процесса плазменного упрочнения гребня колеса: $N = 35$ кВт; $V = 130$ мм/мин; $G = 1,5$ г/с. Оценка влияния содержания углерода и хрома на размеры упрочненной зоны, структурное состояние и механические свойства позволили скорректировать технологические параметры плазменной обработки в зависимости от колебаний химического состава колесной стали, в частности для упрочнения колес грузовых вагонов и локомотивов с повышенной твердостью обода из легированной хромом стали.

На основе исследований физико-технических характеристик плазматрона и закономерностей формирования структуры, фазового состава и свойств при модифицировании поверхности металлов и сплавов разработаны технологии и созданы установки для плазменного упрочнения металлов, например, железнодорожных колесных пар (рис. 7). Эксплуатационными испытаниями показано, что плазменная обработка по разработанной технологии значительно уменьшает интенсивность износа упрочненных колесных пар по сравнению с неупрочненными (рис. 8).

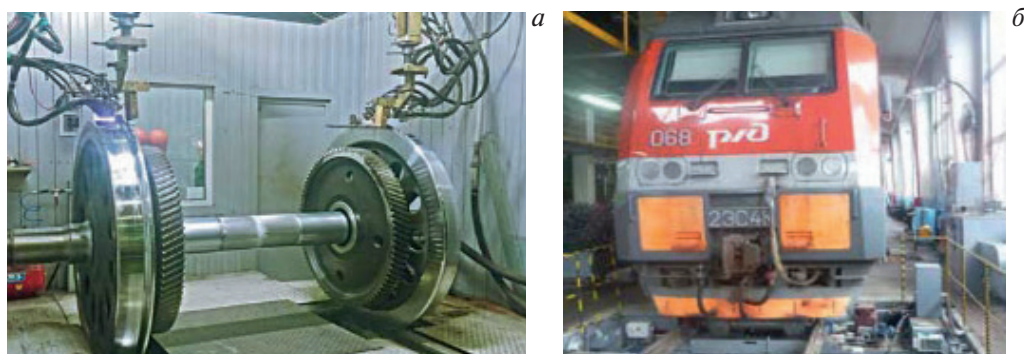


Рис. 7. Обработка колесной пары: а – с выкаткой, б – без выкатки

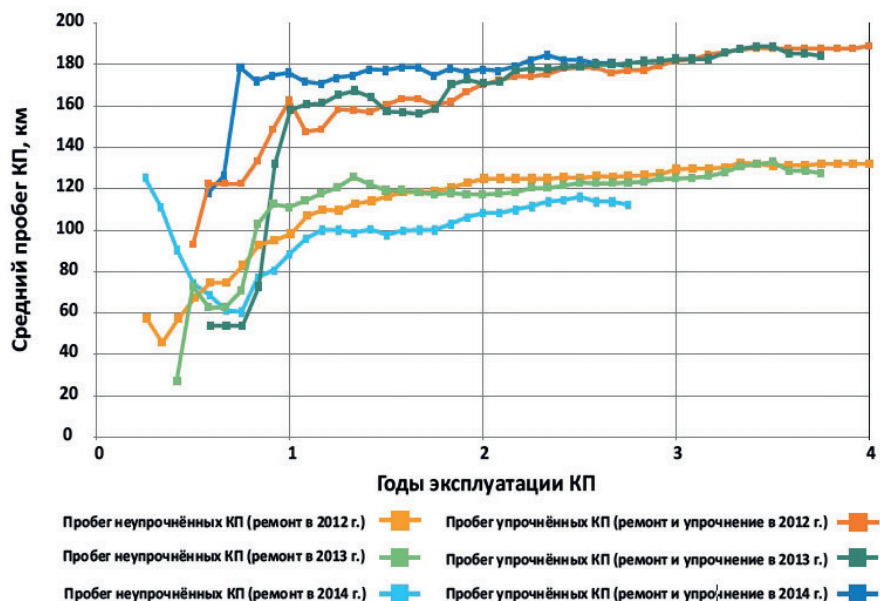


Рис. 8. Средний пробег упрочненных и неупрочненных колесных пар

Полученные результаты широко внедрены для поверхностной обработки гребней колесных пар во многих депо ОАО «РЖД» России.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 19-08-0100а и 20-08-00224а.

Список литературы

1. Лещинский Л. К., Самотугин С. С., Пирч И. И. и др. Плазменное поверхностное упрочнение. Киев: Техніка, 1990. 109 с.
2. Балановский А. Е. Плазменное поверхностное упрочнение металлов. Иркутск: ИрГТУ, 2006. 180 с.
3. Лашенко Г. И. Плазменное упрочнение и напыление. Киев: Экотехнология. 2003. 64 с.
4. Исакаев Э. Х., Синкевич О. А., Тюфтяев А. С., Чиннов В. Ф. Исследование генератора низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода и некоторые его применения // ТВТ. 2010. Т. 48. № 1. С. 105–134.
5. Ильичев М. В., Ливанова О. В., Тюфтяев А. С., Филиппов Г. А. Влияние технологических параметров плазменной обработки на формирование структуры и свойств стали типа 60 Г // Металлург. 2008. № 10. С. 59–62.
6. Исакаев М.-Э. Х., Тюфтяев А. С., Ильичев М. В., Филиппов Г. А. Особенности структурообразования и формирования свойств при плазменной обработке углеродистой стали // Материаловедение. 2003. № 2. С. 52–55.
7. Мордынский В. Б., Тюфтяев А. С., Терешкин С. А., Гусев В. М., Волков И. В. Исследование влияния модифицирующей обработки рабочих поверхностей на трибологические характеристики при абразивном изнашивании // Справочник. Инженерный журнал с приложением. 2016. № 2. С. 6–13.
8. Тюфтяев А. С., Мордынский В. Б., Желобцов Е. А. Оценка износостойкости высокоуглеродистых сталей в условиях сухого трения и абразивного изнашивания // Сталь. 2015. № 10. С. 55–60.
9. Гуляев А. П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
10. Гаджиев М. Х., Куликов Ю. М., Сон Э. Е. и др. Эффективный генератор низкотемпературной плазмы аргона с расширяющимся каналом выходного электрода // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 1–10.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТРЕХСЛОЙНЫХ СТАЛЬНЫХ ПОЛОС НА УСТАНОВКЕ НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ И ДЕФОРМАЦИИ

О. С. Лехов, Б. Н. Гузанов, А. В. Михалев, М. М. Шевелев, Д. Х. Биалов
(Российский государственный профессионально-педагогический университет,
г. Екатеринбург, Россия, mxlehov38@yandex.ru)

Разработана установка совмещенного процесса непрерывного литья и деформации для получения трехслойных стальных биметаллических полос [1]. Технологическая схема получения биметаллической полосы на основе комбинации двух марок конструкционных сталей различного химического состава представлена на рисунке 1 [2–3].

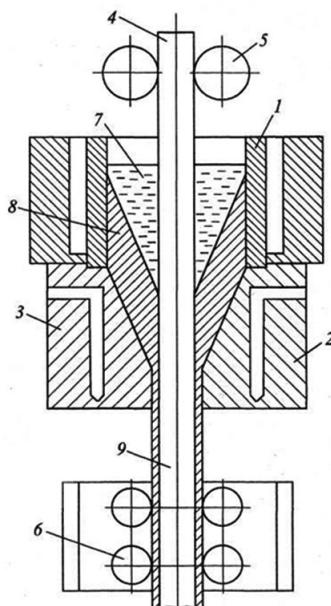


Рис. 1. Технологическая схема получения стальной трехслойной биметаллической полосы:
1 – неразъемный кристаллизатор; 2, 3 – бойки; 4 – лист основного металла; 5 – направляющие ролики;
6 – тянущие ролики; 7 – расплав металла плакирующего слоя; 8 – оболочка плакирующего металла;
9 – биметаллический лист

Из рисунка видно, что предлагаемый способ непрерывного литья и деформации трехслойной биметаллической полосы включает подачу в медный водоохлаждаемый кристаллизатор металла плакирующей стали (поверхностные слои) в жидком состоянии и предусматривает соединение полосы основной стали (внутренний слой) в твердом состоянии с выходящей из кристаллизатора оболочкой плакирующего слоя путем обжатия бойками биметаллического слитка с последующей калибровкой биметаллической полосы.

Надежное сцепление слоев биметаллической полосы без образования межслойных зернограничных дефектов возможно получить при условии обеспечения определенного взаимного смещения слоев в твердом состоянии в очаге деформации при обжатии биметаллического слитка бойками установки. С целью определения допустимого взаимного смещения слоев в очаге деформации было выполнено теоретическое исследование, в котором на первом этапе расчета определено, в результате решения задачи нестационарной теплопроводности методом конечных элементов в объемной постановке с использованием пакета ANSYS, изменение температуры основной полосы во времени при ее прохождении через расплав до момента обжатия бойками образованного трехслойного слитка. Расчеты показали, что температура полосы постоянна и равна 800 °С, в то время как температура наружной поверхности оболочки составляет 1200 °С, а с внутренней стороны оболочки не превышает 1450 °С.

На втором этапе исследования по полученному температурному полю определено напряженно-деформированное состояние металлов основной полосы и плакирующего слоя при получении трехслойного биметаллического слитка. Для расчета толщина оболочки плакирующего слоя на выходе из кристаллизатора составила 10 мм при толщине основной стальной полосы также 10 мм.

Закономерности распределения осевых и касательных напряжений в очаге деформации при получении трехслойных стальных биметаллических полос с толщиной плакирующего слоя, равной 2 мм, приведены на рисунке 2.

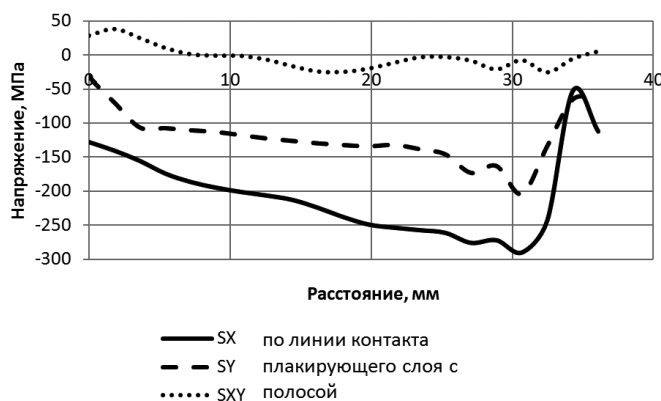


Рис. 2. Характер распределения осевых напряжений по оси OX (SX), OY (SY) и касательных (SXY) на линии контакта плакирующего слоя с полосой

Из приведенных данных следует, что наибольшей величины, равной минус 290 МПа, сжимающие напряжения достигают в конце очага деформации в направлении оси OX. Все это дает возможность организовать необходимое взаимное смещение слоев в биметаллической композиции при обжатии ее бойками на выходе полосы из кристаллизатора.

Результаты, представленные на рисунке 3, характеризуют закономерности течения металла плакирующего слоя по длине очага деформации и перемещение основной полосы при получении биметалла с толщиной плакирующего слоя 2 мм. Достигнутое взаимное смещение формирующихся слоев биметаллической композиции составляет 2,86 мм, что, по видимому, вполне достаточно и будет способствовать разрушению межслойных нежелательных образований в зоне соединения и повышению прочности связи между слоями [4].

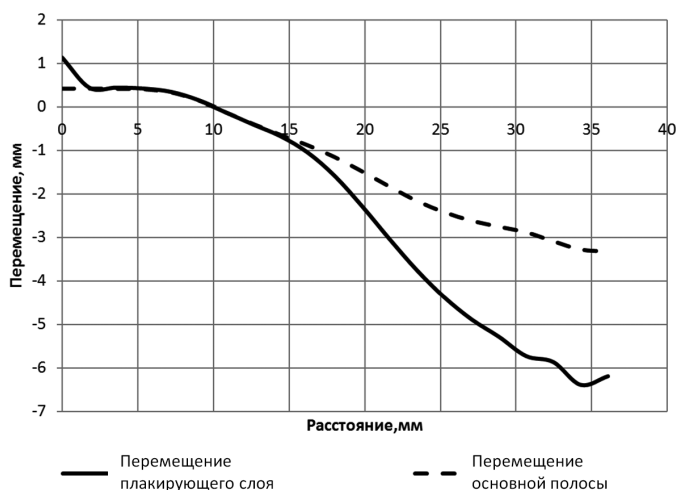


Рис. 3. Характер течения металла плакирующего слоя по вертикали на линии контакта плакирующего слоя с полосой и перемещение самой полосы

Для экспериментальной проверки полученных результатов на опытно-промышленной установке непрерывного литья и деформации ОАО «Уральский трубный завод» было проведено исследование процесса получения трехслойной стальной композиции 09Г2С-13ХФА-09Г2С. В про-

цессе эксперимента изготовлена трехслойная стальная полоса биметалла с конечной толщиной 16 мм и шириной 120 мм.

Структурный анализ показал, что в результате термомеханического взаимодействия жидкой и твердой стальных фаз в зоне раздела, за счет диффузионного перераспределения элементов, сформировался сплошной сварной шов небольшой толщины (рис. 4). Образование подобного шва характерно для контактной сварки и косвенно подтверждается измерением микротвердости, выполненным на микротвердомере ZNV (рис. 5).

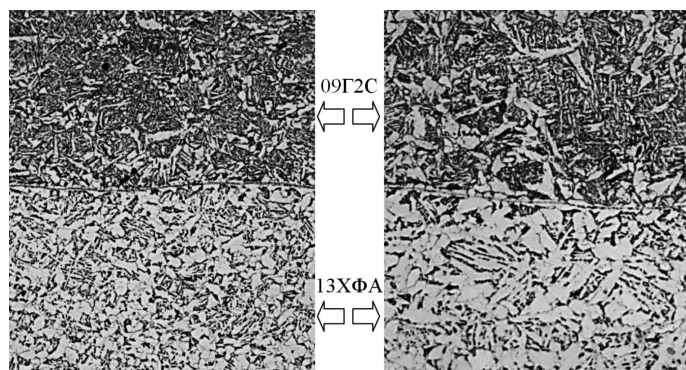


Рис. 4. Микроструктура стальных полос в зоне контактного взаимодействия биметаллической композиции при увеличении $\times 150$ (а) и $\times 750$ (б)

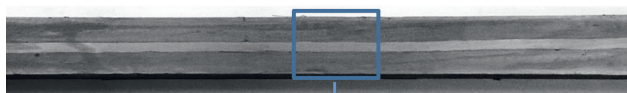


Рис. 5. Расположение мест определения микротвердости в трехслойной стальной биметаллической пластине в поперечном сечении

Микротвердость двухфазной ферритоперлитной стали 09Г2С после интенсивного обжатия в горячем состоянии достигает в среднем значений $HV_1 \sim 210 \dots 220$ по толщине лакирующих слоев. Микротвердость среднего слоя перлитной стали 13ХФА, которая нагревалась при незначительной деформации до температуры $800 \text{ }^\circ\text{C}$, составила в среднем $HV_1 \sim 180 \dots 185$, как после отжига. В то же время микротвердость на границе раздела в сварном шве составила в среднем $HV_1 193 \dots 198$.

Соединение металлов произошло без плавления, и сварной шов сформировался в процессе термомеханического воздействия за счет взаимного диффузионного перераспределения химических элементов сталей на контактной поверхности, очищенной от примесей и дефектов, при проскальзывании лакирующего слоя вдоль твердой стальной полосы внутреннего слоя биметалла. Особо следует отметить образование мелкодисперсной зеренной структуры лакирующего слоя, в которой ферритная фаза разбилась на отдельные фрагменты, равномерно распределенной между зернами перлита, что значительно повышает сопротивление хрупкому разрушению [1].

Таким образом, при исследовании новой технологии получения трехслойных биметаллических полос установлено, что за счет обжатия бойками биметаллического слитка с высокой степенью деформации и в узком контролируемом интервале температур обеспечено хорошее качество поверхности многослойной полосы, сцепление слоев без видимых в зоне контакта макродефектов и расслоений и получение однородной и мелкозернистой структуры металла лакирующих слоев. Соединение слоев биметалла происходит в процессе термомеханического воздействия за счет взаимного диффузионного перераспределения химических элементов сталей на контактной поверхности, а взаимное смещение слоев биметаллической полосы способствует разрушению межслойных нежелательных образований в зоне соединения слоев и повышению прочности связи между ними.

Список литературы

1. Лехов О. С., Гузанов Б. Н., Михалев А. В. и др. Технология получения многослойных стальных полос на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации // Сталь. 2019. № 11. С. 70–74.

2. Лехов О. С., Турлаев В. В., Лисин И. В. Установка совмещенного процесса непрерывного литья и деформации. Теория и расчет. Екатеринбург: УрФУ, 2014. 111 с.
3. Пат. РФ № 2712158. Способ получения биметаллической полосы / О. С. Лехов. Опубл. 24.01.2020. Бюл. № 3.
4. Шляхова Г. В., Баранникова С. А., Бочкарева А. В. и др. Исследование структуры биметалла конструкционная углеродистая сталь – нержавеющая сталь // Известия вузов. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 4. С. 300–305.

УДК 621.74

О СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДАХ В РАСПЛАВАХ Fe-Mn-C

Н. И. Синицин, О. А. Чикова, В. В. Вьюхин

*(Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия, n.i.sinitsin@urfu.ru)*

Сплавы Fe-Mn-C имеют широкое практическое применение в качестве конструкционных материалов благодаря своим уникальным свойствам. Легирование стали марганцем приводит к стабильности аустенита и повышению уровня механических свойств сталей [1–2]. К высокопрочным марганцовистым сталям относят TWIP- и TRIP-стали и сталь Гадфильда. Сталь 110Г13Л известна высокой твердостью и износостойкостью, а также способностью выдерживать и поглощать сильные удары без разрушения. Сталь 110Г13Л содержит, % масс.: 0,95÷1,50 C и 11,5÷15,0 Mn и характеризуется сложным фазовым составом. При охлаждении расплава по границам зерна аустенита выпадают карбиды железа и марганца (Fe_3C , Mn_3C), их фосфиды (FeP, MnP) и незначительное количество нитридов (FeN, MnN) [3]. Марганец – легирующий элемент для TWIP- и TRIP-сталей, обеспечивающий упрочнение [4]. Уникальное сочетание прочности и пластичности марганцовистых сталей объясняется конкуренцией между различными механизмами упрочнения: появлением мартенсита деформации $\gamma(fcc) \rightarrow \epsilon(hcp) \rightarrow \alpha'(bcc)$ и образованием двойников [5]. Существующая технология изготовления деталей из марганцовистых сталей не обеспечивает стабильно высоких механических свойств. Выяснение физической природы упрочнения марганцовистых сталей предполагает изучение условий их кристаллизации и физических свойств в жидком состоянии.

Жидкие марганцовистые стали в определенном интервале температур и концентраций являются многофазными системами и представляют собой химически и структурно неоднородные среды. Экспериментальное и теоретическое изучение эффективных значений физических свойств марганцовистых сталей в жидком состоянии (вязкости, электросопротивления) позволяет определить температуру, при нагреве до которой происходит структурный переход от гетерогенного расплава к расплаву со статистическим распределением атомов. Представления о физической природе аномалий температурных зависимостей их вязкости и электросопротивления также основаны на том, что они вызваны изменением структуры расплава, структурными переходами, разрушением микрогетерогенного состояния [6, 7]. После необратимого разрушения микрогетерогенности расплав переходит в состояние истинного раствора, изменяются условия его кристаллизации. Разрушение микрогетерогенности при последующем охлаждении и кристаллизации расплава вызывает переохлаждение на фронте кристаллизации, что приводит к модифицированию микроструктуры слитка и, как следствие, повышению механических свойств металла [8]. В практике производства для модифицирования структуры и повышения механических характеристик слитка используется перегрев расплава – Melt Superheating Treatment (MST). MST понимается как высокотемпературная обработка расплава с последующим быстрым охлаждением до температуры заливки и выдержкой в течение короткого времени перед заливкой. Применение MST приводит к модифицированию микроструктуры сплавов без добавления элементов-модификаторов, первичная фаза и эвтектическая структура значительно улучшаются по размеру;

установлено, что микроструктура слитка зависит от температуры перегрева, а также от скорости охлаждения при затвердевании. Результаты опытов и наблюдений показывают, что перегрев расплава (MST) способствует увеличению времени затвердевания, уменьшению средней скорости затвердевания и вязкости расплава. Тем не менее механизм MST как высокотемпературной обработки расплава соответствует представлениям о физической природе аномалий температурных зависимостей вязкости и электросопротивления расплавов, т.е. суждению о том, что аномалии вызваны изменением структуры расплава – структурными переходами – разрушением микрогетерогенного состояния [6].

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование температурных зависимостей вязкости и удельного электросопротивления сплавов Fe-Mn, Fe-Mn-C и стали 110Г13Л в жидком состоянии с целью определения температур (T^*), при нагреве до которых в расплавах происходит структурный переход – разрушение микрогетерогенности. Объект исследования – образцы стали 110Г13Л (стали Гадфильда) [7], полученные в лабораторных условиях образцы сплавов Fe-Mn с содержанием от 4 до 13 вес. % Mn [7] и образцы сплавов Fe-Mn-C-Si с содержанием от 5 до 25 вес. % Mn, от 0,4 до 2,2 вес. % C и от 0,4 до 2,0 вес. % Si.

Обнаружены аномалии температурных зависимостей вязкости и электросопротивления для всех исследованных расплавов при их перегреве до определенных для каждого состава значений T^* – свидетельства структурных переходов. Проведена качественная оценка параметров структурного перехода – объема структурной единицы вязкого течения и энергии активации вязкого течения – по температурной зависимости кинематической вязкости расплава. Обнаружено уменьшение объема структурной единицы при нагреве расплава выше температуры T^* . О структурном переходе в расплаве судили также по результатам измерения его удельного электросопротивления. Обнаружен при нагреве расплава до T^* излом температурной зависимости удельного электросопротивления.

Разработана математическая модель структурного перехода от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору при нагреве расплава до T^* на основе представлений теории протекания и проводимости неоднородных сред на основе метода элементарной ячейки. Разность значений эффективной проводимости гетерогенной смеси и проводимости расплава со статистическим распределением атомов при температуре T^* становилась равной нулю. Результаты опытного и теоретического определения значений температур структурных переходов T^* представлены в таблице.

Таблица

Температура структурного перехода T^* в расплавах Fe-Mn-C

Расплав	Температура структурного перехода T^* , °C		
	По результатам измерений кинематической вязкости	По результатам измерений удельного электросопротивления	
		опыт	расчет
110Г13Л	1510	1510	–
Fe – 4 вес. % Mn	1590	1720	1560
Fe – 6 вес. % Mn	1580	1650	1550
Fe – 8 вес. % Mn	1650	1620	1540
Fe – 10 вес. % Mn	1660	1680	1530 и 1930
Fe – 13 вес. % Mn	1630	1620	1790 и 1830
Fe – 5 вес. % Mn – 0,4 вес. % C	1520	–	–
Fe – 7,5 вес. % Mn – 0,6 вес. % C	1610	–	–
Fe – 10 вес. % Mn – 0,9 вес. % C	1630	–	–
Fe – 12 вес. % Mn – 1,1 вес. % C	1670	–	–
Fe – 17,5 вес. % Mn – 1,5 вес. % C	1640	–	–
Fe – 20 вес. % Mn – 1,8 вес. % C	1590	–	–

Структурный переход при перегреве сплавов Fe-Mn, Fe-Mn-C и стали 110Г13Л в жидком состоянии выше T^* авторами понимается как разрушение микрогетерогенности. Перегрев жидкой стали 110Г13Л выше T^* при последующем охлаждении и кристаллизации со скоростью 10 °C/с привел к модифицированию микроструктуры и, как следствие, к повышению уровня механиче-

ских свойств литого металла [9]. Доказано, что технология перегрева расплава до температуры T^* приводит к структурному переходу – разрушению микрогетерогенного состояния – и может быть использована при выплавке марганцовистых сталей с целью обеспечения высокого уровня механических характеристик слитка.

Список литературы

1. Chen C., Lu B., Feng X. et al. Strain hardening and nanocrystallization behaviors in Hadfield steel subjected to surface severe plastic deformation // Mater. Sci. Eng. A. 2018. Vol. 729 (27). P. 178–184.
2. Bouaziz O., Allain S., Scott C. P. et al. High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2011. Vol. 15 (4). P. 141–168.
3. Вдовин К. Н., Феокистов Н. А., Горленко Д. А., Копцева Н. В. Износостойкость отливок из высокомарганцевой стали // Черные металлы. 2018. № 9. С. 48–53.
4. Idrissi H., Renard K., Ryelandt L. On the mechanism of twin formation in Fe-Mn-C TWIP steels // Acta Mater. 2010. 58 (7). P. 2464–2467.
5. So K. H., Kim J. S., Chun Y. S. et al. Hydrogen delayed fracture properties and internal hydrogen behavior of a Fe-18Mn-1.5Al-0.6C TWIP steel // ISIJ Int. 2009. 49 (12). P. 1952–1959.
6. Zu F.-Q. Temperature-induced liquid-liquid transition in metallic melts: A brief review on the new physical phenomenon // Metals. 2015. Vol. 5 (1). P. 395–417.
7. Чикова О. А., Синицин Н. И., Вьюхин В. В. Параметры микрогетерогенной структуры жидкой стали 110Г13Л // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1138–1146.
8. Никитин В. И. Исследование применения наследственности структуры шихты для повышения качества отливок // Литейное производство. 1985. № 6. С. 20–21.
9. Chikova O., Sinitsin N., Vyukhin V. Microheterogeneity and crystallization conditions of Fe-Mn melts // Journal of Crystal Growth. 2019. Vol. 527. 125239.

УДК 669

ОЦЕНКА ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ КАМЕРЫ АВО СВАРНОГО ИСПОЛНЕНИЯ

Р. Г. Абдеев¹, М. В. Швецов², Э. Р. Абдеев¹, Л. Р. Гулемова³

*(1 – Башкирский государственный университет, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия;
2 – Бугульминский механический завод ПАО «Татнефть», г. Бугульма, Республика Татарстан, Россия;
3 – РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, lguletova@mail.ru)*

В связи со значительным износом технологического оборудования опасных производственных объектов нефтегазохимических производств, одной из приоритетных задач предприятий, занятых изготовлением, монтажом и ремонтом, является повышение качества функционирования оборудования оболочкового типа при проектировании, изготовлении, монтаже, ремонте и утилизации безопасными для окружающей среды способами. Решение данной задачи носит комплексный характер и подразумевает применение системного подхода на всех стадиях жизненного цикла функционирования аппаратуры [1].

Повышение качества и снижение издержек производства сварной аппаратуры осуществляют внедрением энергоресурсосберегающих процессов при изготовлении. Процессы сварки стыковых соединений базовых деталей аппаратуры формируют поле остаточных сварочных напряжений (ОСН), которые при определенных условиях могут существенно влиять на сопротивление усталости соединений. Степень влияния ОСН на усталостную прочность сварных соединений зависит от вида соединений, асимметрии цикла, напряженного состояния и характера передачи усилий в соединении базовых деталей. В ряде случаев поле ОСН играет роль источника энергии для развития возникающей хрупкой трещины [2]. Такие особенности сварного соединения,

как местная пластическая деформация, изменения в структуре металла и высокая концентрация напряжений в дефектах сварного шва, заметно увеличивают ОСН конструкции.

Основным методом снятия ОСН в аппаратостроении является термическая обработка, недостатками которой являются потребность в термических печах большой энергоемкости и возникновение в процессе обработки искусственного старения материала деталей. Поэтому работы, направленные на исследования напряженно-деформированного состояния с разработкой энергоэффективных способов и методов, остаются актуальными [5].

В настоящее время для оценки ОСН широко используются физические методы, наибольшее применение среди которых нашел магнитоанизотропный, как наиболее простой и эффективный, основанный на свойстве ферромагнитных материалов изменять магнитные свойства под влиянием напряжений – магнитоупругий эффект [3].

Одним из существующих на сегодняшний день альтернативных термообработке способов снятия ОСН является низкочастотная виброобработка (НВО). Сущность процесса НВО заключается в воздействии на металл конструкции знакопеременными нагрузками на резонансных или околорезонансных частотах, которые создаются с помощью электромеханических возбудителей. При виброобработке к сварной конструкции крепится электромеханический вибровозбудитель, и после его включения в металле возникают низкочастотные колебания, которые, по утверждению производителей, снимают напряжения микроструктуры сварного шва и околошовной зоны [3–5].

Объектом исследования данной работы является полый сварной корпус (короб) камеры аппарата воздушного охлаждения (АВО). Задачи исследования состояли в сравнительной оценке ОСН заготовок и сварного короба до и после термообработки (ТО) и низкочастотной виброобработки (НВО).

Для проведения исследования были использованы сканер механических напряжений – магнитоанизотропный Stressvision Expert v. 2/013 – ОКП 42 7678 4 и низкочастотная виброустановка «Комплекс ВТУ-01МП.2».

Исследованию был подвергнут короб камеры АВО, схемы сканирования и характеристики образцов которого приведены на рисунке 1 и в таблице.

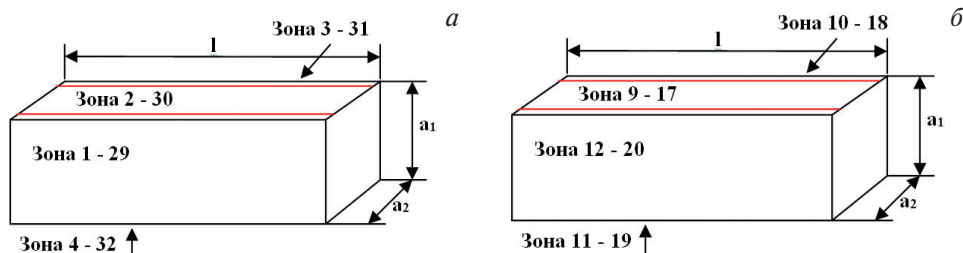


Рис. 1. Схемы сканирования короба ($l = 1300$ мм; $a_1 = 350$ мм; $a_2 = 210$ мм) образцы 01 (а) и 02 (б)

Таблица

Характеристика образцов

Образец	Исходное состояние	Воздействие	Материал	l , мм	s , мм	a , мм	σ_r , МПа	Зоны сканирования
01	Заготовки объекта	Сварка и ТО	09Г2С	1300	30	350	305	1–29
					20	210	325	2–30
					30	350	305	3–31
					20	210	325	4–32
02	Короб сварен	НВО	09Г2С	1300	20	210	325	9–17
					30	350	305	10–18
					20	210	325	11–19
					30	350	305	12–20

Термообработку первого образца проводили в режиме высокого отпуска с нагревом до критической точки – 725 ± 25 °С. При достижении температуры 350 °С скорость нагрева составляла не более 200 °С/час, с выдержкой температуры в течение 1 часа и медленным затем охлаждением.

Процесс НВО производили по методике, согласно которой продолжительность воздействия составляла 35 минут.

Оценку состояния металла образцов вели на основании анализа значений разности главных механических напряжений (РГМН), концентрации механических напряжений (КМН) и коэффициента неоднородности напряжений (КНН). ОСН оценивали по результатам послойного сканирования в интервалах 0–6 мм и 0–3 мм. При оценке ОСН учитывали зоны сварного шва, термического влияния и основного металла. Допускаемые значения исследуемых параметров принимали из условий нормативно-технической документации по безопасной эксплуатации АВО: $РГМН \leq \sigma_T$; $КМН \approx 1$; $КНН \approx 1$, где σ_T – предел текучести материала.

На рисунке 2 показана карта РГМН образца 01 и приведены значения изостресс, из которых видно, что после ТО данные значения уменьшились. Визуализация амплитудных скачков значений РГМН и их максимальных значений в образце 01 до и после ТО приведены на рисунке 3 и 4.

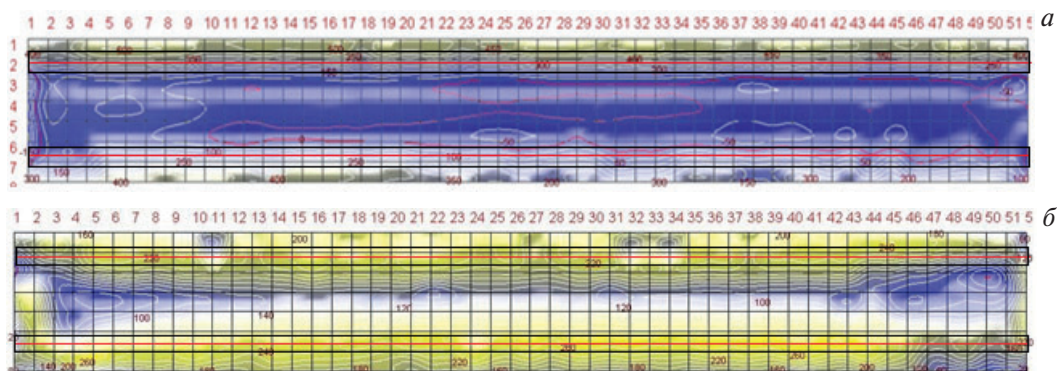


Рис. 2. Карты РГМН слоя металла толщиной 0–6 мм образца 01: — зона сварного шва и — зона термического влияния; а и б – зоны сканирования до и после ТО соответственно

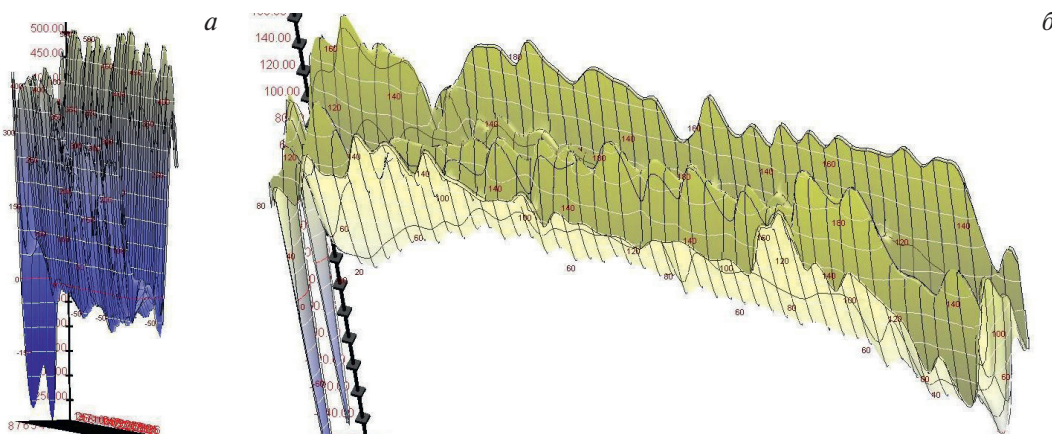


Рис. 3. 3D-карты РГМН слоя металла толщиной 0–6 мм: а и б – зоны сканирования до и после ТО соответственно

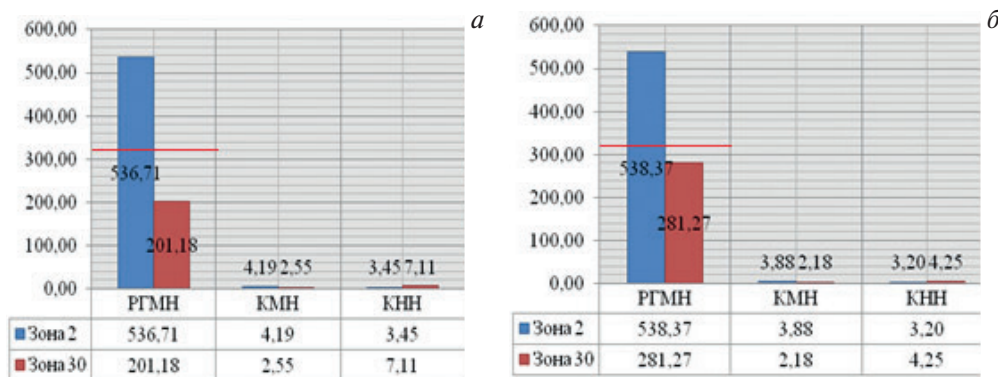


Рис. 4. Максимальные значения РГМН, КМН, КНН в зонах 2 и 30: красной линией обозначен предел текучести 09Г2С в слое металла толщиной 0–6 мм (а); 0–3 мм (б)

Максимальные значения РГМН в 536 МПа и 538 МПа, приведенные на рисунке 4, вызваны влиянием процесса резки металла при подготовке образца к анализу. Термическая обработка позволила уменьшить остаточные напряжения на 60%: с 536 до 201 МПа. При этом отмечено снижение КМН на 39% с 4,2 до 2,6 и увеличение КНН в 2 раза с 3,45 до 7,11.

На рисунках 5 и 6 показаны карты РГМН и максимальные значения РГМН образца 02 до и после НВО. Анализируя данные о минимальных и максимальных значениях РГМН, КМН и КНН, полученные для образца 02, приходим к выводу о том, что снятие остаточных напряжений низкочастотной виброобработкой позволило уменьшить максимальное значение РГМН на 54% с 441 до 203 МПа. При этом отмечено снижение КМН на 40% с 4,3 до 2,6, а также КНН на 44% с 7 до 4.

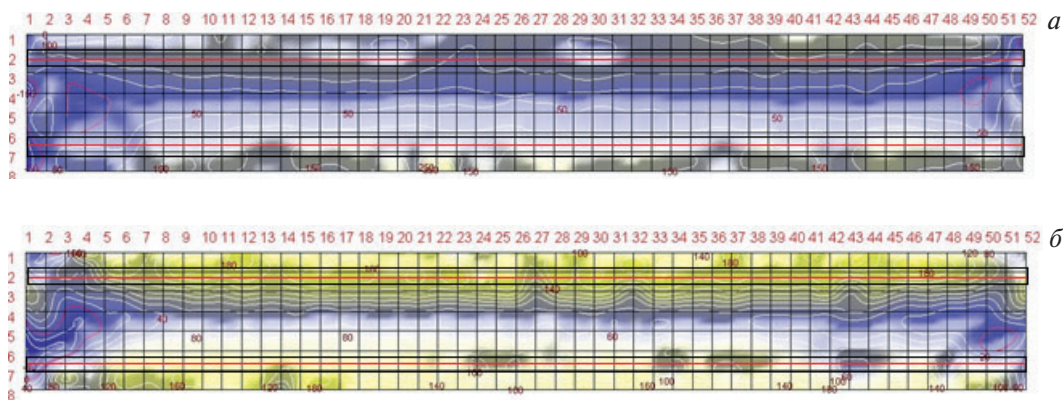


Рис. 5. Карта РГМН слоя металла толщиной 0–6 мм образца 02:
а и б – зоны сканирования до и после НВО соответственно

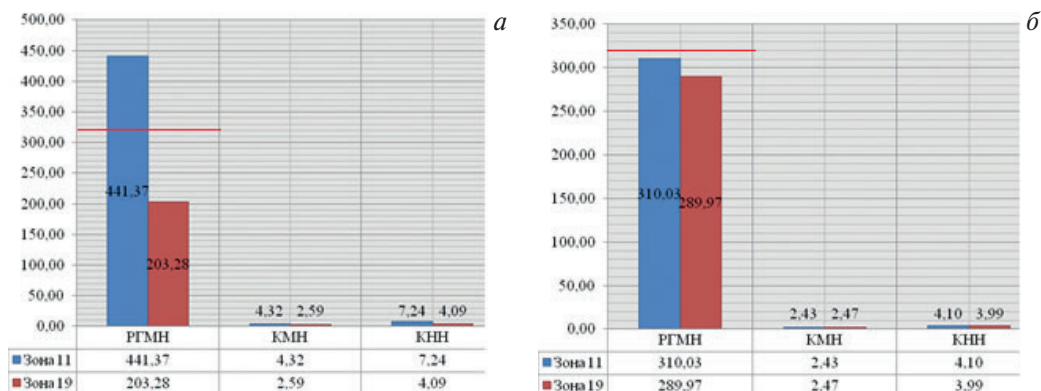


Рис. 6. Максимальные значения РГМН, КМН, КНН в зонах 11 и 19:
красной линией обозначен предел текучести 09Г2С, в слое металла толщиной 0–6 мм (а); 0–3 мм (б)

Таким образом, результаты проведенного исследования ОСН реальных образцов корпусов камер АВО в заводских условиях позволяют сделать вывод, что низкочастотная виброобработка позволяет снять максимальные ОСН и стабилизировать НДС, обеспечивая допустимые показатели работоспособности и безопасности эксплуатации оборудования.

Список литературы

1. Абдеев Р. Г., Сайтов Р. И., Абдеев Э. Р., Мударисов М. М. Повышение качества аппаратуры обеспечением взаимозаменяемости при изготовлении / Акад. наук Респ. Башкортостан. Уфа: Гилем, 2011. 301 с.
2. Труфяков В. И. Усталость сварных соединений. Киев: Наукова думка, 1973. 216 с.
3. Антонов А. А., Чернышев Г. Н., Андреева Л. П., Овчинников В. В. Диагностический комплекс для измерения остаточных напряжений в сварных конструкциях // Машиностроение и инженерное образование. 2006. № 3 (8). С. 13–23
4. Абдеев Р. Г., Абдеев Э. Р., Мурзин Р. Р., Утепов Н. Н. Снятие остаточных напряжений коллекторов технологических трубопроводов методом вибрационной обработки // Матер. 44-й Междунар. научно-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов. 2017. Т. 2. С. 94–98.
5. Абдеев Р. Г., Золотушкин И. В., Петров К. В. Целесообразность дополнительной обработки сварных швов после ремонта трубопроводов // Современные технологии в нефтегазовом деле: сб. тр. конф. 2017. Т. 2. С. 95–98.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОЙ ПРЕЦИЗИОННОЙ РЕЗКИ МЕТАЛЛОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ УЗКОСТРУЙНОЙ ПЛАЗМЫ

С. В. Анахов¹, Ю. А. Пыкин², А. В. Матушкин³, Б. Н. Гузанов¹

(1 – ФГАОУ ВО РГППУ, г. Екатеринбург, Россия, sergej.anahov@rsvpu.ru;

2 – ООО НПО «Полигон», г. Екатеринбург, Россия, yapoligon@mail.ru;

3 – ФГАОУ ВО «УрФУ имени Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, 227433@rambler.ru)

При проектировании широко применяемых в металлургических и машиностроительных технологиях плазматронов для воздушно-плазменной резки металлов [1] в качестве основных критериев эффективности, как правило, выбираются производительность, качество реза и надежность работы плазменного оборудования [2]. Высокие значения этих показателей зависят, в первую очередь, от эффективности системы газодинамической стабилизации (ГВС) [3, 4], определяющей высокую степень тепловложения и кинетические свойства плазменной дуги (струи), надежность работы катодного и соплового узлов плазматрона [5]. В современных плазматронах для резки металлов, как правило, применяется газовихревой способ стабилизации с тангенциальной подачей плазмообразующего газа (ПОГ) в сопловую узел и дополнительным обжатием плазменной дуги (струи) как самим соплом, так и на выходе из сопла вихревым потоком стабилизирующего газа (в технологии узкоструйной плазмы) [6, 7]. Тангенциально закрученный поток газа формируется в вихревых камерах (завихрителях), количество, конструкция и расположение которых в плазматроне существенным образом определяет эффективность резки металлов [8].

В рамках НИОКР по выполнению проектов для получения первичных научных результатов, обеспечивающих расширение участия подведомственных образовательных организаций в реализации национальной технологической инициативы «Исследование и разработка методов энергоэффективной прецизионной резки металлов по технологии узкоструйной плазмы» (Госзадание Минобрнауки РФ на 2018–2019 гг.), авторами были проведены исследования с целью разработки комплексной системы анализа организации течения потока плазмообразующего газа по каналам газозвдушного тракта (ГВТ) плазматрона и последующего создания новых систем стабилизации дугового разряда металлорежущих плазматронов постоянного тока с высокими технологическими способностями. Актуальность данного исследования связана с тем, что по большому числу показателей (материало- и энергоэффективности, качеству реза, степени автоматизации и т. д.) сравнительные параметры импортных металлорежущих плазматронов имеют более высокие значения, чем у плазматронов российского производства. Подобная ситуация объясняется отсутствием современных методов анализа известных конструктивных решений и, как следствие, минимальным количеством новых разработок, позволяющих повышать эффективность, качество и безопасность электроплазменных технологий резки металлов.

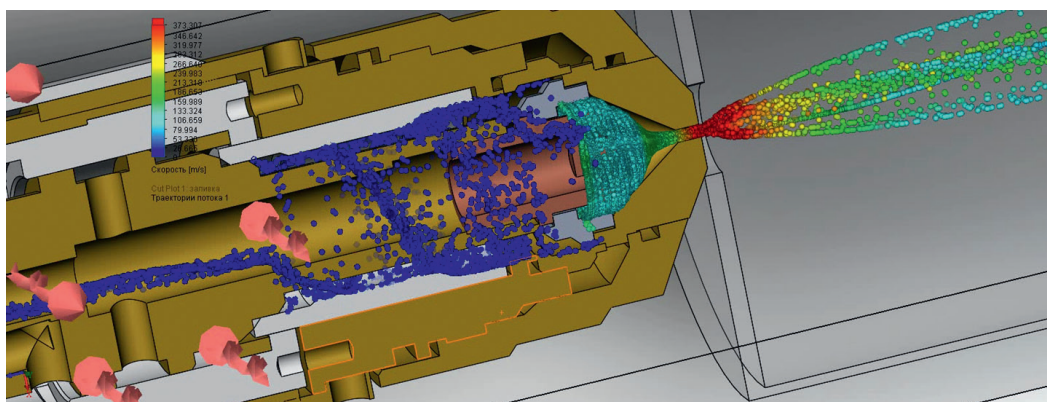


Рис. 1. Моделирование газодинамических характеристик потока плазмообразующего газа по газозвдушному тракту одноконтурного плазматрона (схема без предварительного завихрителя)

В процессе выполнения НИОКР методами численного моделирования газодинамических и теплофизических параметров плазменного процесса (рис. 1) в приложении FlowWorks программной среды SolidWorks проведено исследование ряда отечественных и импортных плазмотронов постоянного тока по показателям энергоэффективности, производительности, качества и безопасности работы. По результатам исследования были разработаны новые комплексные системы ГВС дуговых плазмотронов с газодинамическими фильтрами для выравнивания (равномерного распределения по сечению ГВТ) потока плазмообразующего газа. С применением данных систем созданы опытно-промышленные и опытные модели однопоточных плазмотронов для прецизионной резки металлов средних и больших толщин серии ПМВР-5, а также двухпоточные плазмотроны серии ПМВР-9 для высокоточной резки металлов малых и средних толщин. В частности, использование газодинамических фильтров в камере расширения газоздушного тракта (ГВТ) плазмотрона в виде сплошных и перфорированных стенок (в плазмотроне ПМВР-5.1 – рис. 2), а также оптимизация геометрических размеров отдельных участков ГВТ позволили повысить равномерность распределения газодинамических параметров газоплазменного потока в контрольном сечении ГВТ (сопловом канале) плазмотрона, улучшив тем самым параметры эффективности и качества его работы. В плазмотроне ПМВР-5.2 (рис. 3) использована система ГВС с симметричной подачей ПОГ в камеру расширения и двумя завихрителями в системе газовихревой стабилизации: 1-я расширительная камера (камера смешения) – предварительный (формирующий) завихритель – 2-я расширительная камера – основной (стабилизирующий) завихритель. В рамках дальнейшего совершенствования систем ГВС в однопоточном плазмотроне ПМВР-5.3 (рис. 4) дополнительно применен встроенный ступенчатый газодинамический фильтр с модернизированным завихрителем, обеспечивший повышенную производительность работы на токах до 200 А (на 40% по сравнению с базовым плазмотроном типа ПМВР) и качество реза металлов толщиной до 40 мм [9].

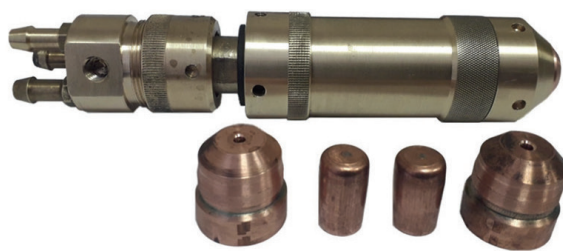


Рис. 2. Опытно-промышленная модель плазмотрона ПМВР-5.1 с элементами соплового узла



Рис. 3. Плазмотрон ПМВР-5.2: опытно-промышленная модель (а), элементы (б) конструкции (ГВТ с двумя завихрителями и хвостовая часть)



Рис. 4. Опытная модель плазмотрона ПМВР-5.3

Полученные решения при проектировании ГВТ однопоточных плазмотронов для прецизионной резки металлов средних толщин были применены для создания импортозамещающей техно-

логии «узкоструйной плазмы», использующей двухпоточный принцип стабилизации – двойное вихревое обжатие дуги за счет распределения плазмообразующего газа по двум контурам на два потока (формирующий струю и стабилизирующий дугу). Двухпоточный плазмотрон ПМВР-9.1, работающий по технологии «узкоструйной плазмы», при исследованиях показал более высокие параметры газовихревой стабилизации плазменной струи, обеспечивающие повышенное качество реза металлов толщиной до 20 мм.



Рис. 5. Опытная модель плазмотрона ПМВР-9.1: в сборе (а), элементы (б) конструкции

По результатам исследования была разработана методика проектирования металлорежущих плазмотронов по газодинамическим, теплофизическим и акустическим критериям. В ее основу легли известные ранее и новые критерии и принципы, позволяющие разрабатывать новые конструктивные схемы и оценивать эффективность проектирования систем стабилизации дугового разряда плазмотронов. Кроме данной методики (утвержденной в Уральском институте сварки), предложена методика оценки влияния конструктивных особенностей систем газовихревой стабилизации на кинематические параметры плазменной струи. С применением данной методики показано (рис. 6), что использование новых комплексных систем газовихревой стабилизации в плазмотронах ПМВР-5.3 и ПМВР-9.1 позволяет улучшить кинематические и энергетические параметры плазменной дуги (струи) [9]. Использование данной методики позволяет также оценить технологические возможности плазмотронов при резке металлов различных толщин, а также параметры их акустического излучения.

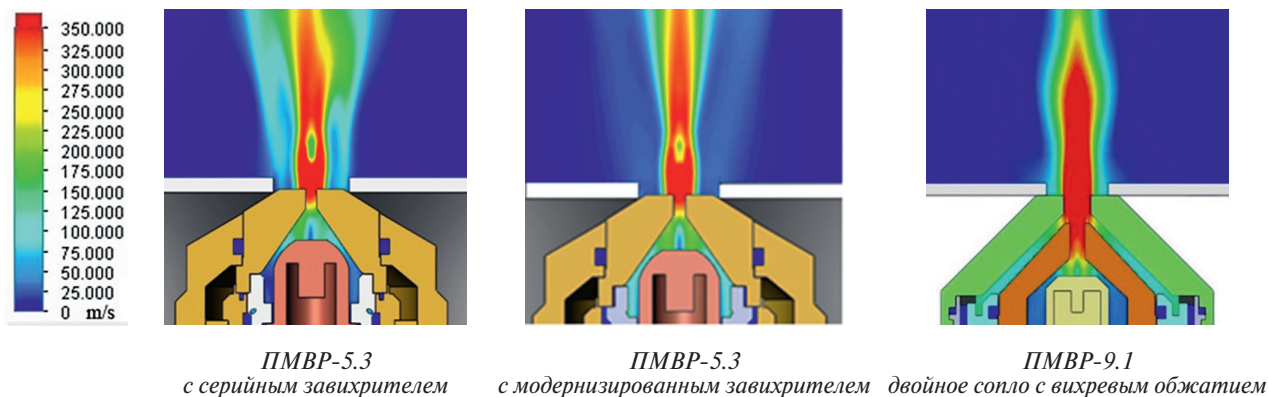


Рис. 6. Численное моделирование кинематических параметров плазменной струи в плазмотронах ПМВР-5.3 и ПМВР-9.1

Экспериментальные исследования, проведенные совместно с Институтом машиноведения УрО РАН, показали, что применение новых методов газовихревой стабилизации в плазмотронах типа ПМВР-5 позволяет получать прецизионные резы, соответствующие 1 и 2 классам качества по ГОСТ 14792-80 на сталях типа 09Г2С средних толщин. В рамках проекта исследована также возможность применения плазмотронов для прецизионной резки металлов и последующей их сварки без дополнительной механической обработки кромки реза. Показано на низкоуглеродистых сталях средних толщин, что применение новых плазмотронов позволяет осуществлять прецизионную чистовую плазменную резку металлов, в том числе и в технологиях производства сварных соединений. Например, в рамках исследования были рассмотрены особенности образования структуры в зоне термического влияния (ЗТВ), формирующиеся в процессе плазменной резки листов стали Ст³Пс [10]. Было показано, что при резке плазмотроном ПМВР-5.3 стального листа толщиной 10 мм ЗТВ составляет менее 400 мкм, а при толщине 40 мм – более 1 мм. При резке стали большой толщины наблюдается также повышенное науглероживание и рост твердости приповерхностного слоя, увеличение параметров шероховатости поверхности. Результаты иссле-

дований позволяют сделать вывод о том, что разработанный плазмотрон ПМВР-5.3 позволяет произвести достаточно качественный раскрой листовой стали толщиной до 40 мм и более. Однако стыковую сварку после плазменной резки без предварительной механической обработки можно производить при толщине стали не более 20 мм. Результаты материаловедческого анализа позволили экспериментально обосновать увеличение коэффициента эффективности плазменной резки по показателям производительности, энергопотребления и безопасности, достигнутое в ходе проектирования новых плазмотронов с комплексными системами газовихревой стабилизации.

Реализация исследовательской части проекта позволила дать толчок к развитию научно-образовательных направлений в сфере плазменных технологий. При участии средств госзадания во ФГАОУ ВО РГППУ создан Центр сварочных и плазменных технологий, для которого приобретено соответствующее оборудование – разработанные в ходе проекта плазмотроны, оборудование для плазменной и газоплазменной резки с ЧПУ, а также металлографических исследований. Дальнейшие экспериментальные исследования и совершенствование конструкций плазмотронов для резки металлов и технологий их применения по показателям эффективности, качества и безопасности планируется проводить на базе данного центра с привлечением студентов, обучающихся по вновь открытой специальности «Высокие технологии в сварке и плазменной обработке материалов» (первый набор сделан в сентябре 2018 года).

Работа выполнена при поддержке Госзадания Минобрнауки РФ на 2018–2019 гг. № 13.10317.2018/11.12 (рег. № НИОКТР АААА-А18-118110790009-3).

Список литературы

1. Кайдалов А. А. Современные технологии термической и дистанционной резки конструкционных материалов. Киев: Экотехнология, 2007. 456 с.
2. Лашенко Г. И. Плазменная резка металлов и сплавов. Киев: Экотехнология, 2003. 64 с.
3. Коротеев А. С., Миронов В. М., Свирчук Ю. С. Плазмотроны. Конструкции, характеристики, расчет. М.: Машиностроение, 1993. 296 с.
4. Жуков М. Ф., Аньшаков А. С. Основы расчета плазмотронов линейной схемы. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1979. 146 с.
5. Донской А. В., Клубник В. С. Электроплазменные процессы и установки в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1979. 221 с.
6. Анахов С. В., Пыкин Ю. А. Плазмотроны: проблема акустической безопасности. Теплофизические и газодинамические принципы проектирования малошумных плазмотронов. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. 224 с.
7. Чиеу Куанг Фи. Исследование эффективности технологии узкоструйной плазменной резки металлов: дис... канд. техн. наук. СПб., 2008. 143 с.
8. Шалимов М. П., Анахов С. В., Пыкин Ю. А. и др. Оценка эффективности газовихревой стабилизации в плазмотронах для резки металлов // Сварка и диагностика. 2018. № 2. С. 57–61.
9. Анахов С. В., Пыкин Ю. А., Матушкин А. В. Повышение эффективности системы газовихревой стабилизации в плазмотронах для высокоточной резки металлов // Сварочное производство. 2019. № 4. С. 27–30.
10. Анахов С. В., Гузанов Б. Н., Матушкин А. В. и др. Влияние конструктивных особенностей плазмотрона на качество реза при прецизионной воздушно-плазменной разделке металла // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63, № 2. С. 155–162.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА 5083 В РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ ПОСТАВКИ

И. В. Снегирев^{1,2}, Ю. Н. Логинов²

*(1 – ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод»,
г. Каменск-Уральский, Свердловская обл., Россия, igor_snegirev@mail.ru;
2 – Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия)*

Сплав 5083, аналог отечественного сплава Амг4,5, содержит 92,4–95,6% Al; 0,05–0,25% Cr; 4,0–4,9% Mg; 0,40–1,0% Mn; сопутствующие примеси и может быть отнесен к магналиям. Плоский прокат из сплава обладает высокой удельной прочностью и хорошей свариваемостью, что позволяет использовать его в автомобильной и судостроительной отраслях промышленности. С одной стороны, отмечается, что «наиболее высокой коррозионной стойкостью в морской воде обладают сплавы системы Al-Mg» [1]. Однако существуют факторы, ограничивающие применение сплавов серии 5xxx, к которым относится склонность металла к образованию расслаивающей и межкристаллитной коррозии при содержании магния более 3%. Магний, находящийся вне твердого раствора, образует β -фазу Al_3Mg_2 , являющуюся анодом по отношению к основе зерна, что в коррозионно-активной среде приводит к разрушению выделений на границах зерен и потере прочности конструкции. С целью повышения требований к коррозионной устойчивости сплава появились состояния поставки H116 и H321. Механические и коррозионные свойства сплава 5083, как и других алюминиевых сплавов, зависят от широкого ряда факторов, начиная от химического состава, режима термической обработки и заканчивая параметрами горячей [2] и холодной [3, 4] деформации. Цель работы – изучение влияния холодной прокатки и термической обработки на механические и коррозионные свойства алюминиевого сплава 5083 в промышленных условиях.

Для исследования отобраны слябовые заготовки из сплава 5083 с химическим составом, приведенным в таблице 1.

Гомогенизационный отжиг (555 °С, 2 часа) совместили с нагревом слитков под горячую прокатку. Температура металла перед горячей прокаткой составляла 480 °С. Горячую прокатку осуществляли на черновой, а затем на чистовой клети стана предварительно отфрезерованных заготовок с получением проката толщиной 7,0, 5,6 и 8,0 мм в зависимости от номера партии (табл. 2).

Термообработку металла производили в виде рулона в камерных печах элеваторного типа в защитной атмосфере азота. Холодную прокатку выполняли на шестивалковом неререверсивном стане холодной прокатки.

Таблица 1

Химический состав слитков

№ партии	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
560601	0,04	0,21	0,01	0,6	4,5	0,07	0,02	0,04
560600	0,04	0,21	0,01	0,6	4,5	0,07	0,02	0,04
64161	0,05	0,16	0,01	0,6	4,8	0,07	0,02	0,04
65182	0,1	0,19	0,01	0,6	4,7	0,08	0,01	0,04
65781	0,11	0,24	0,02	0,65	4,5	0,06	0,02	0,06
65782	0,11	0,24	0,02	0,65	4,5	0,06	0,02	0,06

При производстве партии № 64161 дополнительно производили отбор образцов от горячекатаного рулона, после каждого прохода при холодной прокатке и после промежуточного отжига. Испытания на одноосное растяжение для определения механических свойств проводили в соответствии с ASTM B557. Определение показателей межкристаллитной коррозии (МКК) и расслаивающей коррозии (РСК) [5] проводили в соответствии с ASTM G67 и ASTM G66 соответственно.

Режимы обработки

Этап производства	Партия № 560600		Партия № 560601		Партия № 64161		Партия № 65182		Партия № 65781		Партия № 65782	
	h ₀ , мм	h ₁ , мм	h ₀ , мм	h ₁ , мм	h ₀ , мм	h ₁ , мм	h ₀ , мм	h ₁ , мм	h ₀ , мм	h ₁ , мм	h ₀ , мм	h ₁ , мм
1 – холодная прокатка	7,0	5,8	7,0	5,7	8,0	6,7	7,0	5,7	5,5	4,5	7,0	5,6
			5,7	4,6			5,7	4,7			5,6	4,5
2 – термическая обработка	Отжиг по режиму: азот 350 °С; металл 310–320 °С											
3 – холодная прокатка	5,8	5,0	4,6	4,0	6,7	6,0	4,7	4,0	4,5	4,0	4,5	4,0
4 – исследование свойств Н116	Отбор образцов на МКК, РСК, механические свойства											
5-стабилизирующий отжиг	–						Азот 200 °С; металл 160–170 °С		Азот 150 °С; металл 115–120 °С			
6 – исследование свойств Н321	–						Отбор образцов на МКК, РСК, механические свойства					

Обработка полученных результатов измерений показала, что увеличение обжатия на последнем проходе приводит к ожидаемому уменьшению относительного удлинения, но в то же время для прочностных свойств нет такой прямой зависимости. Это можно оценить по механическим свойствам партии № 64161, где обжатие до промежуточного отжига составляло 11%, временное сопротивление 345 МПа и относительное удлинение около 13%, тогда как для партии № 61582 с обжатием на последнем проходе 15% временное сопротивление составляет 340 МПа, а относительное удлинение 10%. Увеличение обжатия для других партий с 13% до 15% приводит к повышению прочностных свойств примерно на 3%, в то время как относительное удлинение в среднем остается на одном уровне. Это может быть связано с наличием других факторов, которые влияют на структуру металла в процессе производства. Прокат партии № 65781 на стане горячей прокатки получен толщиной 5,5 мм, а прокат партии № 65782 – толщиной 7,0 мм. Промежуточный отжиг этих партий после холодной прокатки проводили при толщине 4,5 мм. Таким образом, основное отличие между этими партиями заключалось в параметрах холодной деформации до окончательного отжига: для № 65782 относительное обжатие до отжига составило 36%, а для № 65781 – 18%, т.е. в два раза меньше.

Показано, что стабилизирующий отжиг может ухудшать показатель межкристаллитной коррозии, в интервале температур стабилизирующего отжига 120–160 °С. С повышением температуры отжига увеличиваются потери массы при испытаниях МКК: для партии № 65781 после стабилизирующего отжига они увеличились с 2 до 7 мг/см², т.е. в 3,5 раза, а для № 61582 – с 3 до 44 мг/см², т.е. почти в 15 раз. Тем не менее отжиг при более высоких температурах, например 310–320 °С, улучшает коррозионные свойства металла. Так, для партии № 64161 промежуточный отжиг уменьшил потерю массы при испытаниях МКК с 13 до 3 мг/см². По всей видимости, относительное обжатие выше 11% ухудшает показатель МКК.

Список литературы

1. Синявский В. С., Калинин В. Д. Коррозия и способы защиты алюминиевых сплавов в морской воде соответственно их составу и структуре // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 4. С. 347–359.
2. Логинов Ю. Н., Лобанов М. Л., Головин М. А. Модель описания деформации алюминиевых сплавов при их горячей прокатке с учетом рекристаллизационных процессов // Заготовительные производства в машиностроении. 2016. № 9. С. 32–36.
3. Снегирев И. В., Цукров С. Л., Логинов Ю. Н. Влияние содержания примесей и режимов холодной прокатки на механические свойства листов и лент из сплава Al-Mn // Технология легких сплавов. 2019. № 2. С. 14–19.
4. Логинов Ю. Н., Лобанов М. Л., Снегирев И. В. Изменение свойств алюминиевого сплава Al – 5% Mg при холодной прокатке // Производство проката. 2019. № 6. С. 14–17.
5. Синявский В. С., Вальков В. Д., Калинин В. Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 224 с.

ВАРИАНТЫ РАЦИОНАЛЬНОЙ ФОРМЫ И РАЗМЕРОВ ЯЧЕЕК ВАЛКОВОГО БРИКЕТИРОВОЧНОГО ПРЕССА

Л. И. Полянский¹, Н. А. Бабайлов², Ю. Н. Логинов³

(1 – ООО «Спайдермаш», г. Екатеринбург, Россия, info@spidermash.ru;

2 – Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, n.a.babailov@urfu.ru;

3 – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, j.n.loginov@urfu.ru)

Целью работы является представление результатов по проектированию оборудования для валкового брикетирования мелких и пылевидных материалов, рабочего инструмента для реализации процесса окускования для снижения себестоимости технологического процесса брикетирования, расширение возможностей применения валкового брикетирования для более широкой номенклатуры брикетируемых материалов.

Брикетиrowание широко применяют в металлургии для окускования пылевидных отходов производства и рудных материалов. Разработка оборудования и конфигурации поверхности инструмента (валков) является актуальной задачей для более эффективного их использования.

В работе представлены результаты практических исследований по выбору рациональных размеров ячеек и их формы, нарезаемых механическим путем на валках прессов или бандажах, закрепляемых на валках [1, 2]. Следует отметить, что размеры ячеек влияют на объем получаемого брикета, т. е. на производительность процесса брикетирования. Для примера на рисунке 1 представлен пресс производства ООО «Спайдермаш» с диаметром рабочих валков 1000 мм. Подобный пресс предназначен, в частности, для брикетирования металлургической извести [3, 4]. ООО «Спайдермаш» имеет более чем 20-летний опыт проектирования, изготовления оборудования и разработки технологических особенностей брикетирования.

Для получения брикетов из мелкодисперсных сред для металлургической промышленности на валковых прессах используют валки с нарезанными на их поверхности ячейками [4, 5]. Геометрические параметры ячеек на поверхности валков представлены в виде номограммы на рисунке 2, где отображены относительные размеры ячеек, используемых различными исследователями и производителями брикетирующего оборудования. Введенные обозначения: B/L – относительная ширина ячейки; h/L – относительная глубина ячейки; B – ширина ячейки; L – длина ячейки; h – глубина ячейки.

При большом разбросе представленных в литературе размеров ячеек особое место на номограмме занимает участок с ячейками, разработанными в ООО «Спайдермаш» [7, 8]. На сайте производителя представлены формы ячеек подушкообразной формы – 20 типов ячеек, которые нарезают на валке или бандаже валка специальным металлорежущим инструментом. Форма и размеры ячеек выбраны на основании проведенных исследований и практических результатов брикетирования различных мелкодисперсных материалов: пыли и шламов черной и цветной металлургии, коксохимического производства; окалины прокатных цехов, в том числе замасленной; известковые, доломитовые, магнезиальные пыли; мелких продуктов переработки шлаков; чугуновой, алюминиевой и медной стружки; концентратов и хвостов обогащения руд черной и цветной металлургии; хлоридов натрия и калия, цианида, оксида кальция; торфа, лигнина, древесных опилок; оксида магния, отсева каменной соли; кальцинированной соды, цианида натрия, хлорида аммония, аммоний хлорида цинка; удобрений, фтористого алюминия, криолита и др.

На рисунке 2 представлены геометрические характеристики ячеек прессов, показавших хорошие результаты при брикетировании отходов производства и рудных материалов со связующими и без него. В проекте выполнено математическое описание размеров ячейки, например, относительной ее глубины. Получены зависимости относительной глубины ячейки от ее относительной ширины на валках. В работе представлены аппроксимирующие коэффициенты (табл.) для уравнения регрессии следующего вида $h/L = a(B/L)^b$.

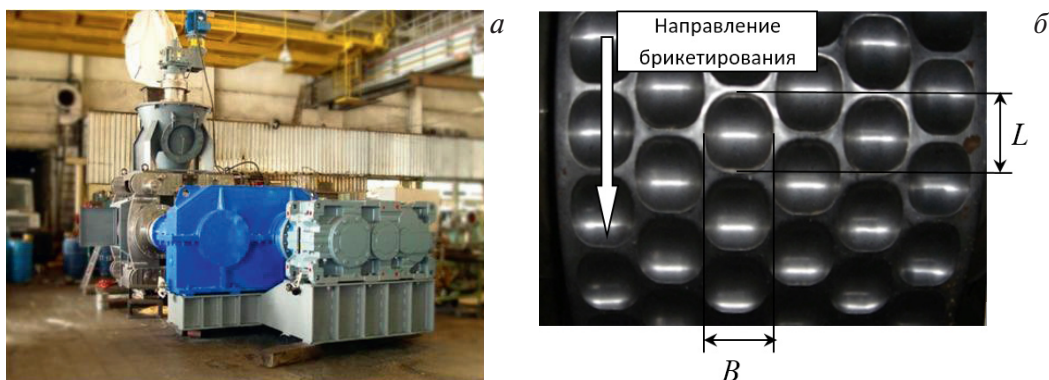


Рис. 1. Валковый пресс с диаметром валков 1000 мм и шнековым подпрессовщиком (а) и расположение ячеек на валке пресса (б), стрелкой показано направление брикетирования

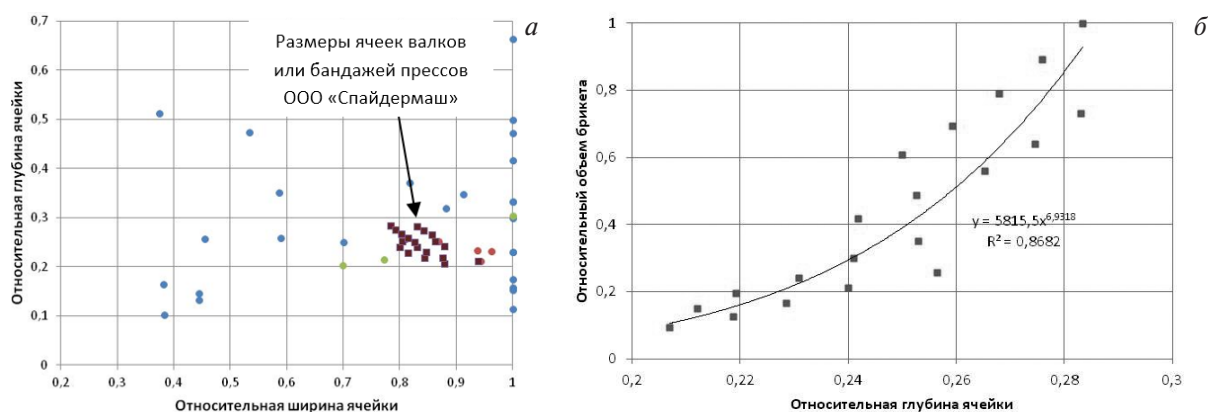


Рис. 2. Номограмма, показывающая расположение геометрии ячеек на валках прессов (а) и относительный объем получаемых брикетов (б)

Таблица

Коэффициенты уравнения $h/L = a(B/L)^b$

Шифр формы брикета	Коэффициенты аппроксимирующего уравнения		
	a	b	R^2
56	0,1612	-1,879	0,780
63	0,1938	-1,142	0,913
70	0,1685	-2,829	0,965
75	0,1614	-2,311	0,999

На рисунке 2 приведен график зависимости относительного объема ячейки на валках разработанных прессов. График используется для выбора типа ячейки и значений зазоров между валками для обеспечения эффективной по производительности работы прессов.

Очевидно, что зависимость относительной толщины брикета h/L также зависит от изменяющегося зазора между валками пресса при брикетировании. Причем этот зазор может изменяться в значительных пределах, например, при брикетировании отсева металлургической извести его варьировали до величины 18 мм [7] для получения брикетов достаточной прочности. Следует отметить, что валковые прессы, в соответствии со своей конструкцией, имеют возможность регулировки зазора между валками, который является технологическим параметром брикетирования. Возможность регулировки зазора позволяет конструкция привода валков пресса с зубчатыми муфтами.

Выводы. В работе представлены результаты проектирования и промышленного производства оборудования для брикетирования мелких и пылевидных материалов, в том числе валковых прессов, выпускаемых серийно по ТУ 3821-001-50316524-2004 «Прессы брикетировочные валковые серии ПБВ» [2]. Прессы выпускают с различным усилием брикетирования и диаметром рабочих валков (от 400 до 1000 мм). Указанные выше прессы установлены на многих предприятиях России, Казахстана и Украины.

Для эффективной реализации процесса окускования отходов производства и рудных материалов, кроме выбора технологических параметров брикетирования, большое внимание уделяется выбору формы и размеров ячеек на валках прессов. Эти показатели влияют на производительность процесса и извлечение брикетов из ячеек (исключение залипания). Разработаны технологические рекомендации для проектирования оборудования для валкового брикетирования, в частности по форме и геометрическим размерам ячеек на валках брикетировочных прессов.

Список литературы

1. Машенко В. Н., Книсс В. А., Кобелев В. А. и др. Подготовка окисленных никелевых руд к плавке. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 324 с.
2. Логинов Ю. Н., Буркин С. П., Бабайлов Н. А., Полянский Л. И. Механика валкового брикетирования сыпучих материалов. Екатеринбург: АМБ, 2011. 304 с.
3. Полянский Л. И., Кобелев М. В., Ветошкин А. В. Оборудование для брикетирования отсева металлургической извести // Новые огнеупоры. № 3. 2014. С. 99–100.
4. Полянский Л. И., Кобелев М. В., Ветошкин А. В. Оборудование для брикетирования отсева металлургической извести // Бюллетень Черная металлургия. № 7. 2013. С. 68–70.
5. Равич Б. М. Брикетирование в цветной и черной металлургии. М.: Металлургия, 1975. 232 с.
6. Лурье Л. А. Брикетирование в металлургии. М.: Металлургиздат, 1963. 324 с.
7. Babailov N. A., Polyanskii L. I., Loginov Y. N. Briquetting Metallurgical Lime Screenings and Parameters Making it Possible to Improve Process Efficiency // Metallurgist. 2016. Vol. 60. P. 1–5.
8. Loginov Yu. 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. Vol. 61 (9-10). P. 849–852.
9. Babailov N. A., Loginov Yu. N., Polyanskii L. I., Pervukhina D. N. Roll Briquetting for Recycling of Aluminum Wire // Metallurgist. 2018. Vol. 62. P. 717–722.

УДК 621.791.92-023.5

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЖАТИЯ ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННОЙ С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

С. К. Грехов, Ю. Н. Логинов

(Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, g.svyat@yandex.ru)

Применение ячеистых титановых структур, полученных аддитивными технологиями, получило широкое распространение [1, 2], особенно для применения в медицинских целях [3, 4]. Обычно ячеистую среду рассматривают как изотропную, т. е. ее свойства при изменении направления приложения нагрузки остаются неизменными. Вместе с тем, если форму ячеек сделать несимметричной, то появляется возможность управления степенью изотропии. Такая возможность появляется именно при применении аддитивных методов, например, способа селективного лазерного плавления, поскольку формирование внутренней архитектуры зависит только от программы, управляющей перемещением лазерного луча. Дополнительные возможности появляются, если управлять наравне с анизотропией неравномерностью распределения пористости, делая ее функцией координат [5], что можно контролировать и управлять программными модулями устройства 3D-печати.

Сами прочностные свойства ячеистых структур определяются методом сжатия, что продиктовано требованиями соответствующего стандарта ISO 13314:2011 Mechanical testing of metals – Ductility testing – Compression test for porous and cellular metals. Образец ячеистой структуры размещается между бойками испытательной машины и подвергается сжатию с записью индикаторной диаграммы в координатах «напряжение – деформация» [6]. Если ограничиться упругим участком нагружения, то появляется возможность оценки модуля упругости. Применение ячеистых струк-

тур позволяет резко снизить модуль упругости, что позволяет создать материал, обладающий высокой способностью к пружинению.

Если конфигурацию ячеек сделать несимметричной, например, сменить форму сечения поры от окружности на эллипс, то возникает анизотропный материал. Это иллюстрируется схемой, приведенной на рисунке 1. Материал, нагруженный силой P , содержит ряд ячеек, линия MM их пересекает. При расположении ячеек с длинной осью эллипса вдоль направления действия силы линия MM пересекает 5 перемычек между эллипсами. Если развернуть материал на 90° , то линия MM пересекает только 3 перемычки. При равенстве толщины перемычек получится, что площадь, через которую передается сила, во втором случае меньше, чем в первом, в соответствующее количество раз, что создает эффект анизотропии как для прочностных, так и для упругих характеристик.

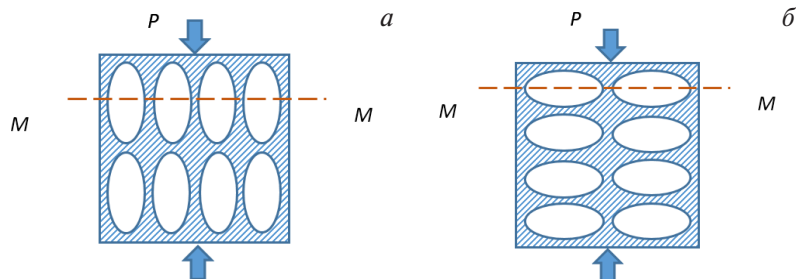


Рис. 1. Управление анизотропией поворотом ячеистой структуры при эллипсоидной конфигурации порового пространства, стрелки — направление приложения нагрузки вдоль длинной оси эллипса (а) и поперек этого направления (б)

Явление анизотропии для материалов, полученных аддитивными методами, рассматривалось с позиций учета направления перемещения лазерного луча [7] и конфигурации самих ячеек [8–10]. Выше представлено упрощенное представление об определении механических свойств на основе подсчета количества перемычек в поперечном сечении. Поскольку поперечное сечение не имеет одинаковой площади по высоте структуры, то приходится применять сложные методы расчета, например, метод конечных элементов, реализованный в программном модуле ABAQUS.

Испытание ячеистых сред на сжатие производят в соответствии со стандартом ISO 13314:2011. Для симуляции этого вида испытаний применили программный комплекс ABAQUS FEA от компании Dassault Systemes, реализующий метод конечных элементов. Деформируемый материал обладает свойствами титанового сплава Ti-6Al-4V, часто используемого в медицине наравне с чистым титаном. В работе рассматривается плоское деформированное состояние.

При задании модели материала Ti-6Al-4V в программный комплекс Abaqus были выбраны следующие параметры: плотность материала 4430 kg/m^3 , коэффициент Пуассона 0,342, модуль Юнга $113,8 \text{ ГПа}$ [11]. Деформационные свойства материала Ti-6Al-4V получены из источника [12].

На рис. 2 представлена форма элементарной ячейки, использованная для расчетов. Нагружение производится в плоскости XU в направлении оси U . Ось U рассматривается как ось симметрии, поэтому горизонтальные перемещения u_x на этой оси равны нулю. Ось X рассматривается как вторая ось симметрии, поэтому вертикальные перемещения u_y здесь также равны нулю. Режим нагружения задан в перемещениях. Тем самым созданы граничные условия для решения задачи.

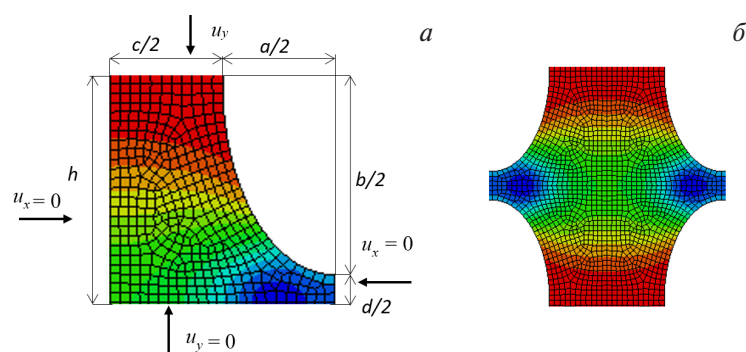


Рис. 2. Графическое отображение граничных условий (а) с сеткой конечных элементов и конфигурация очага деформации в исходном состоянии с учетом условий симметрии (б)

На рисунках 3 и 4 показана расчетная область с отражением ее относительно вертикальной и горизонтальной осей симметрии, приведены области равного уровня вертикальных перемещений для постановки задачи, при которой приложение нагрузки происходит вдоль длинной диагонали эллипса и при повороте материала на 90°. При вертикальном позиционировании материала (рис. 3, а), наибольшие по модулю перемещения U_2 наблюдаются в зауженной части рассматриваемого сечения, в то время как при горизонтальном позиционировании в этой части наблюдаются наименьшие по модулю перемещения U_2 . В более широкой части перемещения становятся меньше при вертикальном позиционировании материала, что следует из граничного условия: в центре сечения при вертикальной координате $z = 0$ и $U_2 = 0$. Кроме того, наблюдается уменьшение вертикальных перемещений по мере удаления от центра сечения. Это объясняется тем, что утолщение сечения играет роль жесткой зоны, создающей дополнительное сопротивление перемещению.

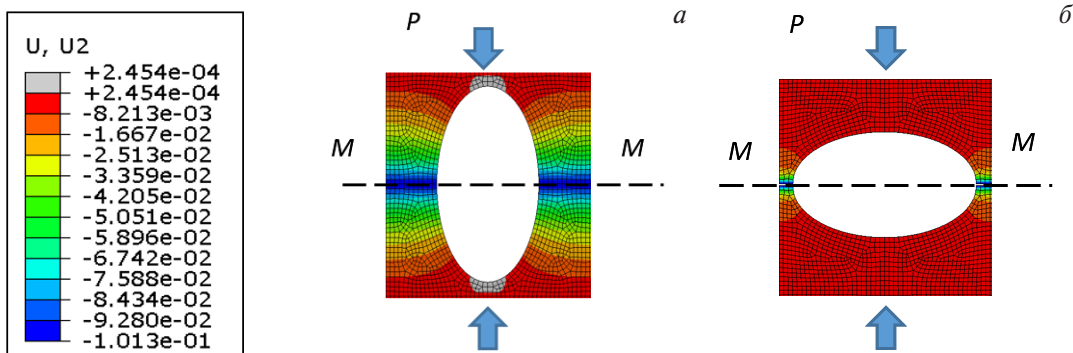


Рис. 3. Распределение вертикальных перемещений в сечении титанового фрагмента при вертикальной нагрузке для горизонтального (а) и вертикального (б) позиционирования материала

Распределение вертикальных напряжений также неоднородно. На этапе приложения нагрузок, создающих малые деформации, вертикальные напряжения являются сжимающими во всем объеме. При этом наибольшие напряжения (рис. 4) для горизонтального и вертикального позиционирования материала наблюдаются на контактной поверхности на уровне $\sigma_{ka} = -1020$ МПа и $\sigma_{kb} = -1306$ МПа. Это объясняется тем, что здесь сечение оказывается минимальным.

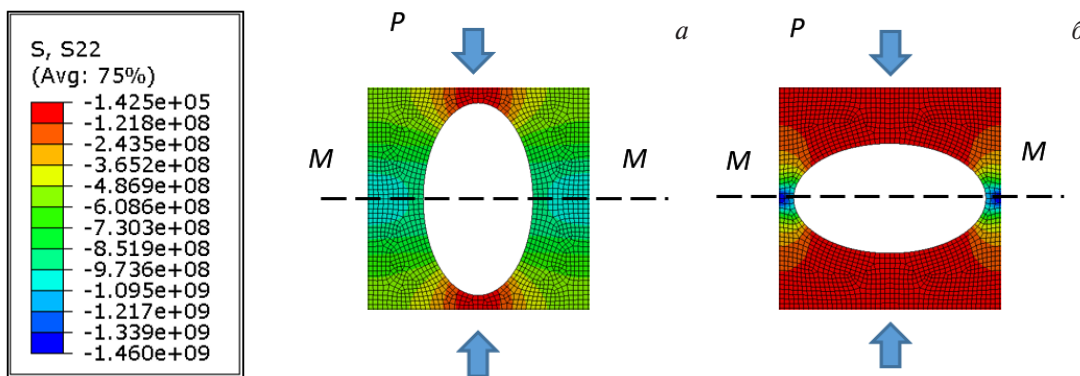


Рис. 4. Распределение вертикальных напряжений в сечении титанового фрагмента при вертикальной нагрузке для горизонтального (а) и вертикального (б) позиционирования материала

Наличие данных о напряжениях и перемещениях создает возможность оценить упругие свойства. Модуль упругости рассчитывают по выражению:

$$E = \frac{\sigma_k}{\epsilon}$$

Такое выражение характерно для испытаний беспористого материала, в то же время при наличии ячеек выполняется соотношение $c < c + a$, поэтому модуль упругости окажется ниже.

При вертикальном позиционировании материала получим $E_a = 50\,991$ МПа, при горизонтальном – $E_b = 16\,320$ МПа, что составляет 45% и 14% от модуля упругости Ti-6Al-4V [11]. Эти данные подтверждают анизотропию материала, что предоставляет возможность создавать энергоэффективные изделия под разные варианты нагрузок.

Список литературы

1. Sheydaeian E., Toyserkani E. Additive manufacturing functionally graded titanium structures with selective closed cell layout and controlled morphology // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018. V. 96. Iss. 9–12. P. 3459–3469.
2. Sing S. L., Wiria F. E., Yeong W. Y. Selective laser melting of lattice structures: a statistical approach to manufacturability and mechanical behavior // *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*. 2018. V. 49. P. 170–180.
3. Килина П. Н., Морозов Е. А., Ханов А. М. Создание имплантатов с ячеистой структурой методом селективного лазерного спекания // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2015. Т. 17. № 2–4. С. 779–781.
4. Гилев М. В., Волокитина Е. А., Логинов Ю. Н. и др. Оптимизация аугментации костных дефектов титановыми ячеистыми имплантатами в оперативной травматологии и ортопедии // *Вестник Уральской медицинской академической науки*. 2017. Т. 14. № 4. С. 435–442.
5. Maszybrocka J., Dworak M., Gapinski B. et al. Modelling, manufacturability and compression properties of the cpTi grade 2 cellular lattice with radial gradient tpms architecture // *Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences*. 2019. V. 67. Iss. 4. P. 719–727.
6. Логинов Ю. Н., Попов А. А., Степанов С. И., Ковалев Е. Ю. Испытание на осадку пористого имплантата, полученного аддитивным методом из титанового сплава // *Титан*. 2017. № 2 (55). С. 16–20.
7. Логинов Ю. Н., Степанов С. И., Корелин А. В., Насчетникова И. А. Анизотропия твердости ячеистых титановых структур, полученных методом 3d-печати // *Литейщик России*. 2019. № 6. С. 7–10.
8. Loginov Y. N., Stepanov S. I., Grekhov S. K. Properties anisotropy of additive manufactured high-porous titanium alloy with non-equiaxial cellular structure // *Materials Science Forum*. 2019. V. 946 MSF. P. 984–989.
9. Грехов С. К., Логинов Ю. Н. Влияние геометрии ячеистой структуры при неравноосном выполнении ячеек на свойства конечного изделия из титанового сплава. *Magnitogorsk rolling practice 2019* // *Матер. IV международной молодежной научно-практической конференции*. 2019. С. 54–56.
10. Логинов Ю. Н., Степанов С. И., Ханькова Е. В. Влияние концентраторов напряжений на напряженно-деформированное состояние при сжатии ячеистого имплантата // *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*. 2018. № 5. С. 45–48.
11. Titanium Ti-6Al-4V // *MatWeb's searchable database of material properties* [Электронный ресурс]. URL: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=a0655d261898456b958e5f825ae85390&ckck=1> (дата обращения 28.04.2020).
12. Hughes W. J. *Plastic Deformation and Ductile Fracture of Ti-6Al-4V Under Various Loading Conditions* Springfield. National Technical Information Services, 2014. P. 214.

УДК 669.295

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ-22

О. В. Романова, М. Н. Захаров, А. В. Долматов, В. А. Паньков, Б. П. Кузьмин, О. А. Королев
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pridize@mail.ru)

Для изготовления деталей из титановых сплавов методами порошковой металлургии существует ряд основных методов: горячее и холодное изостатическое прессование, гидростатическое прессование, динамическое горячее прессование, холодное прессование с последующим спеканием и др. Метод холодного прессования заготовок с их последующим спеканием является наиболее простым в аппаратном оснащении, менее энергозатратным, легко осуществимым на производстве по сравнению с другими вышеперечисленными [1, 2].

Одним из наиболее востребованных сплавов титана является ВТ-22, содержащий легирующие добавки: алюминий, молибден, вольфрам, железо, хром. Названный сплав является наиболее прочным среди серийных, используется для производства изделий, работающих в условиях циклических силовых и температурных нагрузок, стоек к воздействию агрессивных сред. Для изготовления композитных заготовок на основе титана из порошкообразного сырья в качестве упрочняющего компонента выбран порошок, полученный плазменным распылением из отходов основного производства. Использование специальных методов получения порошковых материалов на основе сплава ВТ-22 (гидростатическое прессование и спекание) значительно повышает стоимость изделий [3].

Методы исследования. Компактирование образцов вели на прессе МС-500 в разборной пресс-форме при давлении 350 кН. Диаметр полученных образцов 15 мм. Спекание проводили на установке, предназначенной для высокотемпературных исследований процессов восстановления в атмосфере нейтрального газа или в техническом вакууме (10 Па). Основу установки составляет вакуумная печь сопротивления с графитовым нагревателем. Для контроля изменения массы тигля с образцом в ходе эксперимента использовали весы на базе электромеханического преобразователя типа Э-2Д1. Регистрацию температуры и массы образца вели при помощи системы сбора данных E14-140MD фирмы L-CARD. Благодаря наличию двух каналов цифро-аналогового преобразователя (ЦАП), система позволяла управлять температурой печи в режиме реального времени по заданной программе.

Определение износостойкости образцов проводилось на машине трения СМТ-1М модели 2070 по схеме «неподвижная колодка (образец) – жесткий вращающийся диск (контртело)» при сухом трении в соответствии с ГОСТ 23.208-79; 30479-97; 50740-95.

Для сравнительного анализа степени износа образцов прессованных таблеток и титанового прутка соблюдали постоянство параметров, характеризующих работу машины трения: скорость вращения контртела 200 об/мин, нагрузка на образец 200 Н. Для проведения испытаний контртела для каждого из образцов были изготовлены из однородной цилиндрической заготовки диаметром 55,0 мм марки «Сталь 45», ГОСТ 1050-88. Все диски были подвергнуты термообработке: закалка с охлаждением в воде и нижний отпуск до твердости 58 HRC с последующим шлифованием торца контртела до шероховатости 2,0–2,5 мкм (ГОСТ 2789-73). Каждый из образцов истирали в течение одного часа, через каждые 15 минут эксперимент останавливали для взвешивания образца на весах MWP-150 (класс точности II по ГОСТ 24104-2001). Учитывая, что исследования проводились на модернизированной машине трения с цифровым блоком измерения параметров (СМТ-1М), а массу определяли с точностью до 0,005 г, исходя из паспортных данных приборов, можно утверждать, что погрешность измерений составляет не более 2%.

Для измерения твердости по Бринеллю применяли твердомер электромеханического действия марки ТШ-1.

Прочность образцов оценивали по результатам опытов на диаметрально сжатие на универсальной испытательной машине ZWICK ВТ1-FR050ТНВ / А1К с максимальной нагрузкой 50 кН.

Результаты и их обсуждение. Для изготовления прессовок из порошков сплава ВТ-22 необходимо использовать в качестве связующего компоненты, обладающие высокой пластичностью и способствующие схватыванию твердых частиц между собой. Достижение требуемых физико-механических свойств заготовок обеспечивается равномерным распределением более пластичных компонентов [4]. Поэтому использованы добавки более мелких порошков с частицами, имеющими развитую поверхность: титан, полученный гидриднокальциевым способом (ПТМ-1); никель карбонильный (ПНК); сплав никель-алюминий (Н70Ю30). Расчеты, выполненные в ИМАШ УрО РАН с помощью имитационного моделирования в Гибридном моделирующем комплексе [5], показали, что оптимальное содержание ВТ-22 в смеси должно быть в диапазоне от 50 до 75%.

На первом этапе подготовлен ряд образцов с вышеперечисленными добавками в различных пропорциях. Прессование проводили при давлении 800–1000 МПа, а затем брикеты спекали в вакууме при температуре не менее 900 °С в течение 1 часа. Недостатком полученных образцов является низкая прочность и твердость порошкового материала, высокая пористость даже при давлении 1300 МПа, что обусловлено недостаточной гомогенизацией порошковых компонентов.

Проведение прессования при давлении менее 1300 МПа с последующим спеканием при температуре ниже 900 °С не позволяет получить высокую прочность образцов из-за отсутствия достаточного взаимодействия частиц порошкового материала. Поэтому для получения более плотных и прочных образцов решено увеличить давление прессования, а также продолжительность выдержки образцов в печи при температуре 900 °С.

Была подготовлена смесь, содержащая не более 65 масс. % порошка, полученного методом плазменного распыления титанового сплава ВТ-22, от 10 до 30 масс. % ПТМ-1; от 5 до 30 масс. % Н70Ю30. Полученную смесь прессовали при давлении около 1500 МПа, а затем спекали в защитной атмосфере гелия при температуре 900 °С с выдержкой не менее 4 часов и охлаждением в печи. Таким образом, обеспечено получение материала на основе титансодержащего порошка, обладающего высокой прочностью. Были проведены физико-механические испытания полученных образцов (табл. 1). Из таблицы следует, что порошковая смесь на основе ВТ-22 с добавками

10 масс. % ПТМ-1 и 30 масс. % Н70Ю30 плохо прессуется, таблетка не держит форму и рассыпается при прессовании.

Таблица 1

Результаты физико-механических испытаний образцов

Состав	Плотность ρ , г/см ³	Диаметральное сжатие F_{max} , Н	Твердость, НВ
ВТ-22 – 60% ПТМ-1 – 10% Н70Ю30 – 30%	Образец рассыпается при прессовании	-	-
ВТ-22 – 65% ПТМ-1 – 25% Н70Ю30 – 10%	4,2	35770	240
ВТ-22 – 65% ПТМ-1 – 30% Н70Ю30 – 5%	4,1	38432	340

Порошковый материал, состоящий из порошка сплава ВТ-22, порошков ПТМ и Н70Ю30, взятых в соотношении 65–25–10 масс. %, имеет твердость ниже, чем чистый сплав ВТ-22 (по справочным данным, в отожженном виде ВТ-22 имеет твердость 283НВ), при испытании на диаметрально сжатие образец начинает разрушаться при нагрузке 35770 Н.

Оптимальным составом порошкового материала на основе титана является смесь порошков сплава ВТ-22, ПТМ и Н70Ю30 в соотношении 65–30–5 масс. %. Образец имеет твердость выше, чем чистый сплав ВТ-22. При испытаниях на диаметрально сжатие у образца откололся край при нагрузке 38432 Н, при этом сам образец остался целым, без признаков разрушения.

Испытания образцов на износ показали, что первые 15 минут истирания проходят в режиме приработки, в дальнейшем процесс выходит на установившийся режим. Результаты измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты испытаний образцов на износостойкость

Образец	Продолжительность истирания, мин.	Масса образца, г	Потери массы, г	Потери массы с нарастающим итогом, г
№ 2	0	3,850	–	0,000
	15	3,845	0,005	0,005
	30	3,835	0,010	0,015
	45	3,825	0,010	0,025
	60	3,810	0,015	0,040
№ 3	0	3,875	–	0,000
	15	3,845	0,030	0,030
	30	3,815	0,030	0,060
	45	3,765	0,050	0,110
	60	3,740	0,025	0,135
Эталон титанового сплава	0	9,480	–	0,000
	15	9,455	0,025	0,025
	30	9,425	0,030	0,055
	45	9,395	0,030	0,085
	60	9,350	0,045	0,130

Результаты измерений показывают, что образец 2 имеет более высокую износостойкость по сравнению с образцом 3. Износ эталонного образца титанового сплава и образца 3 практически одинаковы.

Заключение. Оптимальным составом порошкового материала на основе титана является смесь порошков сплава ВТ-22, порошков ПТМ и Н70Ю30 в соотношении 65–30–5 масс. %. Образец имеет твердость выше, чем чистый сплав ВТ-22. При испытаниях на диаметрально сжатие образец остался целым при нагрузке 38432 Н. Испытания на износ показали, что образец имеет износостойкость, сравнимую с литым сплавом.

По результатам физико-механических испытаний можно констатировать, что предложенный способ позволяет получить порошковый материал на основе титана, обладающий высокой прочностью и твердостью, а также износостойкостью, сравнимой с литым титановым сплавом ВТ-22.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-21-00063 Росатом с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Список литературы

1. Анциферов В. Н., Устинов В. С., Олесов Ю. Г. Спеченные сплавы на основе титана. М.: Металлургия, 1984. 168 с.
2. Глазунов С. Г., Борзцовская К. М. Порошковая металлургия титановых сплавов. М.: Металлургия, 1989. 136 с.
3. Порошковая металлургия титановых сплавов: сб. науч. тр. / под ред. Ф. Х. Фроуса и Дж. Е. Смугерски. М.: Металлургия, 1985. 264 с.
4. Александров А. А., Александров А. В., Демченков Г. Г. и др. Использование металлургии гранул титановых сплавов для получения новых материалов и изделий с повышенными характеристиками // Титан. 2017. № 1 (55). С. 28–33.
5. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2014615774 РФ. Гибридный моделирующий комплекс для оптимизации процессов прессования неоднородных материалов / Д. И. Крючков, А. Г. Залазинский. Опубл. 20.06.2014. Бюл. № 6.

УДК 621.785.68:625.143

РАЗРАБОТКА ИННОВАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ «ЦИФРОВОГО ОХЛАЖДЕНИЯ» ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ РЕЛЬСОВ «ЕВРАЗ НТМК»

*А. В. Кушнарев¹, Л. А. Смирнов^{2,3}, А. А. Киричков¹, А. Б. Добужская², С. В. Хлыст⁴,
В. М. Кузмиченко⁴, И. С. Хлыст⁴, А. В. Гонтарь⁴, Е. В. Белокурова¹
(1 – АО «ЕВРАЗ НТМК», г. Нижний Тагил, Россия, Elena.Belokurova@evraz.com;
2 – АО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия;
3 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия;
4 – ООО НПП «Томская электронная компания», г. Томск, Россия)*

Опыт эксплуатации на дорогах России, начиная с 2014 г., рельсов, дифференцированно термоупрочненных (ДТ) потоками воздуха с прокатного нагрева, выявил, что удельная доля изломов категории ДТ350 (рельсы общего назначения) в 3 раза больше, чем у категории Т1 (по действующему ГОСТ-ОТ350), термоупрочненных с повторного нагрева путем объемной закалки в масле – $21,8 \cdot 10^{-6}$ против $7,4 \cdot 10^{-6}$ [1]. Основные причины изломов рельсов – механические повреждения подошвы (34,48%), дефекты сварки (24,14%), пробуксовки колес подвижного состава (17,24%), усталостные трещины в головке (6,9%). Высокая повреждаемость рельсов ДТ350, за исключением дефектов сварки, связана с недостаточной дисперсностью микроструктуры (колоний перлита) после термоупрочнения. При повторном нагреве происходит перекристаллизация структуры и измельчение колоний перлита. Величина колоний перлита определяет уровень важнейших свойств рельсов, особенно необходимых при работе на особо нагруженных участках дорог и в условиях низких температур, – ударной вязкости и пластических свойств, а также показателей, характеризующих величину эксплуатационного ресурса (предел выносливости, статическая и циклическая трещиностойкость, скорость роста трещин, критический размер усталостной трещины).

В связи с этим АО «ЕВРАЗ НТМК», ООО НПП «ТЭК» и АО «УИМ» изучили возможность производства дифференцированно термоупрочненных с повторного отдельного нагрева рельсов «премиум-класса», для работы на особенно нагруженных участках дорог и в условиях низких температур.

ООО НПП «ТЭК» разработал технологию «цифрового охлаждения» ТЕС-ДТ, в основе которой лежит процесс управления степенью влажности воздуха путем высокоэффективного смешения

потоков воздуха и эжектируемой воды [2–4]. Скорость охлаждения стали по технологии ТЕС-ДТ составляет от 2 до 14 °С/с и может регулироваться в процессе закалки рельсов путем управляемой подачи воздушной среды, а также цифровой импульсной подачи водяной среды.

На опытной установке проведено термоупрочнение по технологии ТЕС-ДТ проб рельсов длиной 1,2 м с печного нагрева и рельсов длиной 12,5 м с индукционного нагрева. Рельсы произведены из стали, микролегированной ванадием и азотом, марок 76АФ и 76ХАФ (табл. 1).

Таблица 1

Содержание элементов в стали рельсов, дифференцированно термоупрочненных воздухом управляемой влажности с повторного нагрева, % масс.

Вариант, марка стали	Нагрев	C	Mn	Si	Cr	P	S	Ni	Cu	Al	V	N
ТЭК-1, 76АФ	Печной	0,76	0,95	0,37	0,037	0,012	0,005	0,107	0,013	0,0050	0,052	0,0086 ¹⁾ , 0,0077 ²⁾
ТЭК-2, 76АФ		0,76	0,97	0,38	0,135	0,013	0,005	0,116	0,009	0,0044	0,055	0,0077 ¹⁾
ТЭК-3, 76ХАФ		0,78	0,97	0,35	0,277	0,010	0,009	0,115	0,009	0,0040	0,056	0,0072 ¹⁾ , 0,0073 ²⁾
ТЭК-4, 76АФ	Индукционный	0,79	0,95	0,36	0,108	0,013	0,008	0,130	0,007	0,0031	0,084	0,0130 ¹⁾

1) – плавочное содержание азота.
2) – содержание азота в рельсах.

Механические свойства термоупрочненных проб и рельсов удовлетворяют требованиям стандарта к рельсам общего назначения и рельсам низкотемпературной надежности (табл. 2 и 3). Значимой особенностью является высокий уровень относительного сужения и ударной вязкости рельсов при комнатной температуре. Уровень ударной вязкости при температуре минус 60 °С достигал 30 Дж/см².

Таблица 2

Механические свойства проб рельсов, дифференцированно термоупрочненных воздухом управляемой влажности (средние значения)

Вариант	Нагрев	σ_r , Н/мм ²	σ_b , Н/мм ²	δ , %	Ψ , %	КСУ, Дж/см ²
ТЭК-1	Печной	852	1242	14	41	38
ТЭК-2		848	1231	14	50	38
ТЭК-3		879	1284	17	49	39
ТЭК-4	Индукционный	914	1273	13	45	37
Требования ГОСТ Р 51685-2013 к дифференцированно термоупрочненным рельсам общего назначения (ДТ350) и низкотемпературной надежности (ДТ350НН)		Не менее				
		800	1180	9	25	15(25)*

* Ударную вязкость рельсов категории ДТ350 определяют при комнатной температуре, а рельсов категории ДТ350НН – при температуре образцов минус 60 °С.
Ударная вязкость для рельсов категории ДТ350НН, дифференцированно термоупрочненных с повторного нагрева, должна быть не менее 25 Дж/см².

Сопоставительные испытания, проведенные в АО «ВНИИЖТ», подтвердили (табл. 3) более высокую пластичность и ударную вязкость опытных рельсов, чем дифференцированно термоупрочненных рельсов отечественных и зарубежных производителей [5]. Ударная вязкость опытных рельсов находится в интервале значений ударной вязкости, объемно упрочненных с повторного нагрева производства «ЕВРАЗ НТМК». Максимальная ударная вязкость рельсов производства Франции (33 Дж/см²) и Казахстана (32 Дж/см²) несколько выше, чем у дифференцированно термоупрочненных с прокатного нагрева других производителей, за счет применения отдельного индукционного нагрева в первом случае и индукционного непрерывно-последовательного подгрева рельса с тепла прокатного нагрева во втором. Очевидно, обе технологии позволяют провести перекристаллизацию, уменьшив размер исходных аустенитных зерен и повысив ударную вязкость. Тем не менее ударная вязкость рельсов производства Франции и Казахстана ниже термоупрочненных по технологии ТЕС-ДТ.

Механические свойства термоупрочненных рельсов различных производителей

Изготовители рельсов		Способ термоупрочнения	σ_b , Н/мм ²	σ_t , Н/мм ²	δ , %	Ψ , %	KCU, Дж/см ²
Россия	ЕВРАЗ ЗСМК	Дифференцированный, с прокатного нагрева	1304	930	11,5	30,6	25–29
	ЧМК		1350	943	11,8	30,6	25–29
	ЕВРАЗ НТМК	Объемный, с повторного нагрева	1320	919	11,7	33,3	28–51
		Дифференцированный, с повторного нагрева (ТЭК-1)	1268	870	13,0	43,8	31,5–38
		Дифференцированный, с повторного нагрева (ТЭК-2)	1336	921	13,9	51,0	34–45
		Дифференцированный, с повторного нагрева (ТЭК-3)	1326	934	13,4	46,2	31–46,2
		Дифференцированный, с повторного нагрева (ТЭК-4)	1273	914	13	45	37
Казахстан	Дифференцированный, с прокатного нагрева	1218	805	12,2	29,2	22–32	
Япония	Дифференцированный, с прокатного нагрева	1319	915	12,4	41,0	24–26	
Австрия		1364	952	10,0	33,0	15–21	
США		1276	888	10,8	26,4	23–31	
Франция	Дифференцированный, с повторного нагрева	1306	1135	12,3	35,0	25–33	

Оценка предела выносливости и циклической трещиностойкости (на полнопрофильных пробах), а также скорости роста усталостных трещин и статической трещиностойкости (на образцах с надрезами) выявила высокое сопротивление опытных рельсов хрупкому излому при наличии усталостной трещины критического размера (табл. 4) [5].

Таблица 4

Результаты испытаний рельсов по определению предела выносливости, циклической и статической трещиностойкости, скорости роста усталостной трещины

Изготовители рельсов	Способ термоупрочнения	Предел выносливости, Н/мм ²	Циклическая трещиностойкость, Kfc, МПа·м ^{1/2}	Скорость роста трещины, $\times 10^{-9}$ м/цикл		Статическая трещиностойкость, K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	
				$\Delta K = 10$ МПа·м ^{1/2}	$\Delta K = 13,5$ МПа·м ^{1/2}		
Россия	ЕВРАЗ ЗСМК	Дифференцированный, с прокатного нагрева	424	$\frac{33-50}{40}$	12,2	27,9	$\frac{34,0; 35,0; 35,0}{35}$
			ЧМК	531	$\frac{37-51}{43}$	15,5	38,4
	ЕВРАЗ НТМК	Объемный, с повторного нагрева	411	$\frac{66-91}{79}$	8,0	22,5	$\frac{45,6; 44,2; 46,2}{45,3}$
		Дифференцированный, с повторного нагрева (ТЭК-1)	476	$\frac{87-96}{40}$	12,4	16,7	$\frac{32,9; 33,5; 34,6}{33,7}$
		Дифференцированный, с повторного нагрева (ТЭК-2)	535	$\frac{82-83}{83}$	2,2	6,4	$\frac{63,4; 65,4; 68,2}{65,7}$
	Дифференцированный, с повторного нагрева (ТЭК-3)	527	$\frac{92-100}{95}$	8,7	14,3	$\frac{46,5; 47,5; 49,7}{47,9}$	
Казахстан	Дифференцированный, с прокатного нагрева	459	$\frac{50-58}{53}$	8,8	17,5	$\frac{40,0; 37,0; 38,0}{38,0}$	
Япония	Дифференцированный, с прокатного нагрева	430	$\frac{26-38}{32}$	–	–	$\frac{33,5; 35,5; 35,0}{34,7}$	
Австрия		423	$\frac{25-36}{30}$	–	–	–	
США		370	$\frac{32-52}{37}$	–	–	–	

Характерный вид усталостных изломов проб рельсов приведен на рисунке. Сравнительная оценка критических размеров усталостных трещин, при которых происходит хрупкое разрушение

рельсов в процессе циклических испытаний, представляет значительный интерес с точки зрения живучести рельсов, как сопротивления разрушению при наличии дефекта, и возможности своевременного обнаружения дефекта средствами неразрушающего контроля в пути. Большой критический размер усталостной трещины в образцах рельсов, термически упрочненных по технологии ТЕС-ДТ с повторного нагрева, свидетельствует о высокой их живучести.

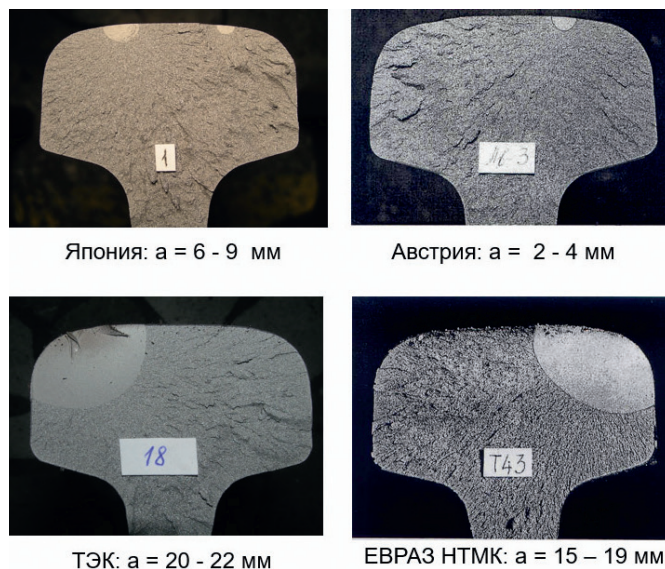


Рис. Изломы проб рельсов после усталостных испытаний и критический размер трещин (а): дифференцированное упрочнение с прокатного нагрева – Япония и Австрия; дифференцированное упрочнение с повторного нагрева рельсов (ТЭК, «ЕВРАЗ НТМК»); объемное упрочнение с повторного нагрева – «ЕВРАЗ НТМК»

Электронно-микроскопическое исследование выявило, что микроструктура опытных рельсов представляет собой дисперсный пластинчатый перлит с межпластиночным расстоянием 0,07–0,13 мкм и величиной колоний 1,5–10,0 мкм; встречаются отдельные зерна избыточного феррита. Данные характеристики перлита близки к минимальным значениям, достигнутым в рельсовой стали: межпластиночное расстояние перлита в рельсах, объемно упрочненных в масле и дифференцированно упрочненных потоками воздуха (Япония), составляет 0,09–0,12 мкм. Величина колоний перлита в рельсах, объемно упрочненных в масле, составляет 0,5–10,0 мкм. Получение перлита высокой дисперсности обеспечило высокие значения пластичности, ударной вязкости, усталостной прочности и живучести опытных рельсов. Благодаря возможностям технологии ТЕС-ДТ по обеспечению широкого интервала скоростей охлаждения, высокий уровень свойств получен как у рельсов из стали, легированной хромом, так и из стали с остаточным содержанием хрома.

Полученные результаты позволили перейти к разработке технологии термообработки, обеспечивающей производство рельсов специального назначения для условий высокой грузонапряженности пути и низких температур, характерных для Сибири и Дальнего Востока. Создан регламент термоупрочнения по технологии ТЕС-ДТ с повторного индукционного нагрева рельсов длиной 13,3 м, по которому на опытно-промышленной установке упрочнены рельсы из стали разного химического состава.

Анализ результатов механических испытаний свидетельствует о том, что дифференцированно термоупрочненные рельсы из стали марок 100АФ и 90АФ по уровню твердости удовлетворяют требованиям к рельсам высокой износостойкости категории ДТ400ИК. При этом они обладают уникальным для заэвтектоидной стали перлитного класса сочетанием высокой прочности, твердости и ударной вязкости (табл. 5).

Для рельсов из стали 76АФ эвтектоидного состава характерны наиболее высокие значения ударной вязкости и пластичности при несколько меньшей прочности и твердости; ударная вязкость при минус 60 °С достигает 25 Дж/см². Рельсы можно отнести к разрабатываемой в настоящее время категории ДТ370НН – повышенной износостойкости и низкотемпературной надежности.

В АО «ВНИИЖТ» определены показатели трещиностойкости K_{fC} , K_{1C} , скорость роста усталостной трещины и критический размер трещин рельсов из стали с наибольшим содержанием углерода – стали 100АФ (табл. 6). Для возможности сопоставления результатов испытаний проб рельсов длиной 1,2 м (варианты ТЭК-1, ТЭК-2 и ТЭК-3) и рельсов длиной 13,3 м в таблице 6 приведены данные для рельсов длиной 13,3 м, не подвергнутых правке после дифференцированного упрочнения.

Таблица 5

**Результаты механических испытаний проб рельсов,
дифференцированно термоупрочненных по технологии ТЕС-ДТ**

Марка стали	σ_B , Н/мм ²	σ_T , Н/мм ²	δ , %	Ψ , %	КСУ, Дж/см ²	Твердость, НВ						
						Поверхность катания головки, не менее	На глубине, не менее			Шейка, не более	Подошва	
							10 мм, центр	22 мм, центр	10 мм, выкружки			
100АФ	1412	980	13,5	26	30–29	422	404	365	396	394	320	334–337
90АФ	1336	933	13,5	26	42–41	402	387	359	382	381	312	333–329
76АФ	1278	943	14	44	51–41	385	367	348	369	371	301	330–326

Таблица 6

Трещиностойкость и скорость роста усталостных трещин рельсов из стали 100АФ

Предел выносливости, Н/мм ² , не менее	Циклическая трещиностойкость, K_{fc} , МПа.м ^{1/2} , не менее	Скорость роста трещины, $\times 10^{-9}$ м/цикл, не более		Статическая трещиностойкость, K_{1C} , МПа.м ^{1/2} , не менее	
		$\Delta K = 10$ МПа.м ^{1/2}	$\Delta K = 13,5$ МПа.м ^{1/2}	одного образца	среднее значение
471	54	12,6	41,9	34-33-34	33,7
Требования ГОСТ Р 51685-2013 к рельсам повышенной износостойкости и контактной выносливости категории ДТ370ИК					
350	28	17	55	30	32
Требования проекта ГОСТ Р 51685-2013 к рельсам повышенной износостойкости и контактной выносливости категории ДТ400ИК					
350	28	17	55	30	32

Критический размер трещин после циклических испытаний полнопрофильных проб рельсов составлял 9–10 мм, тогда как у проб рельсов японского производства из заэвтектоидной стали он меньше (6–8 мм).

Анализ полученных характеристик свидетельствует о том, что технология термообработки ТЕС-ДТ с повторного нагрева в сочетании с применением стали заэвтектоидного и эвтектоидного составов, микролегированной ванадием и азотом, позволяет получать рельсы, обладающие высокой износостойкостью и надежностью против хрупких и усталостных разрушений.

Выводы

1. Разработана технология дифференцированного термоупрочнения ТЕС-ДТ, в основе которой лежит процесс «цифрового» управления степенью влажности воздуха путем высокоэффективного смешения потоков воздуха и эжектируемой воды.

2. Возможность регулирования скорости охлаждения в широком диапазоне (2–14 °С/с) позволяет подвергать термоупрочнению рельсы из различных марок стали: углеродистых – с широким интервалом содержания углерода, микролегированных и легированных – с достижением уровня свойств, требуемого как для рельсов общего, так и специального назначения (низкотемпературной надежности и повышенной износостойкости).

3. Рельсы, дифференцированно упрочненные с повторного нагрева, имеют высокодисперсную перлитную структуру и обладают высоким уровнем пластичности, ударной вязкости, усталостной прочности и живучести.

4. Технология термообработки ТЕС-ДТ с повторного нагрева в сочетании с применением стали заэвтектоидного и эвтектоидного составов, микролегированной ванадием и азотом, позволяет получать рельсы, обладающие высокой износостойкостью и надежностью против хрупких и уста-

лостных разрушений, пригодных для условий высокой грузонапряженности пути и низких температур, характерных для Сибири и Дальнего Востока.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 19-08-00825 А.

Список литературы

1. Абдурашитов А. Ю., Борц А. И., Сухов А. В., Шур Е. А. Сравнение надежности дифференцированно и объемно термоупрочненных рельсов // Железнодорожный транспорт. 2017. № 7. С. 37–44.
2. Пат. РФ 2484148. Способ и установка термической обработки рельсов / Хлыст С. В., Кузьмиченко В. М., Киричков А. А. и др. Опубл. 10.06.2013. Бюл. № 16.
3. European Patent EP2573194. Method and device for heat treating rails / Khlyst S. V., Kuzmichenko V. M., Sergeev S. M. et al. Published on 26.04.2017.
4. Пат. РФ 2603822. Устройство контроля расхода и равномерности распределения жидкости по каналам многоканальной системы / Громышев Е. В., Хлыст С. В., Хлыст И. С. и др. Опубл. 27.11.2016. Бюл. № 33.
5. Борц А. И., Шур Е. А., Федин В. М. и др. Улучшение качества и условий эксплуатации рельсов и рельсовых скреплений // Сб. науч. докладов заседания НП «Рельсовая комиссия». Екатеринбург, 2012. С. 61–68.

УДК 536.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ОЛОВА В МАЛОГАБАРИТНОЙ АМПУЛЕ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СРЕДСТВ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ РЕЗИСТИВНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А. А. Игнатов, Л. Д. Маркин

*(ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы»,
г. Москва, Россия, Markin@vniims.ru)*

В металлургической и машиностроительной отраслях промышленности требуется измерять температуру с высокой точностью (0,005–0,01 °С), что соответствует характеристикам эталонных платиновых термометров сопротивления (ЭТС), градуированным по реперным точкам Международной температурной шкалы 1990 г. (МТШ-90). Большие (> 500 мм) габаритные размеры (ЭТС), хрупкость кварцевого корпуса и недопустимость эксплуатации в условиях вибрации не позволяют применять их для измерений температуры в технологиях и объектах новой техники малого объема. Калибровка малогабаритных термопреобразователей сопротивления в классических стационарных установках по реперным точкам МТШ-90 невозможна по причине их конструктивной несовместимости и высокой стоимости таких установок. Работы по минимизации размеров ампул и снижению их стоимости проводятся различными зарубежными и отечественными фирмами: ISOTECH (Англия), Fluke (США), «Эталон» (Омск), «Элемер» (Зеленоград).

В лаборатории метрологического обеспечения термометрии ФГУП «ВНИИМС» в последние годы выполнен ряд работ с целью создания доступных портативных установок на основе малогабаритных ампул реперных точек галлия и индия [1–3]. Новизна этих работ подтверждена патентами на изобретение конструкции ампулы галлия, способа и системы для оперативного контроля стабильности платиновых термометров сопротивления (ПТС) в процессе их эксплуатации [4–7]. Разработанные малогабаритные ампулы обладают меньшими габаритными размерами, и, следовательно, для их заполнения требуется существенно меньшее количество дорогостоящих химически чистых металлов.

Были продолжены [8] разработка и создание доступной установки на основе малогабаритной ампулы олова конструкции, в комплекте с серийно выпускаемым калибратором температуры и высокоточным измерителем температуры отечественного производства.

На рисунке 1 показан общий вид конструкции малогабаритной ампулы реперной точки олова, состоящей из металлического корпуса 1; металлического термометрового кармана 2; фторо-

пластового покрытия 3; фторопластового конуса 4; гайки 5; трубки 6; олова ОВЧ-000 чистотой 99,999% 7. Отличительной особенностью данной конструкции по сравнению с классическими ампулами олова, помимо размеров, являются применение новых материалов и технологии для защиты металлических деталей ампулы, контактирующих с оловом. Впервые для этих целей вместо чистого, но недостаточно прочного графита был использован алюминиевый сплав Д16Т с нанесением на внутренние металлические поверхности ампулы тонкого защитного слоя из композита фторопласта-4 толщиной 80 мкм. Фторопластовый слой предохраняет рабочее вещество ампулы (олово) от возможности загрязнения атомами металла корпуса.

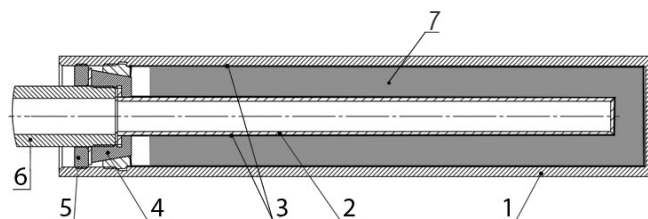


Рис. 1. Общий вид конструкции малогабаритной ампулы реперной точки олова конструкции ВНИИМС

На рисунке 2 для сравнения представлена фотография классической ампулы первичных реперных точек МТШ-90 и малогабаритной ампулы олова конструкции ВНИИМС. Размеры классической ампулы: высота – 420 мм, диаметр – 42 мм. Размеры малогабаритной ампулы: высота – 176 мм, диаметр – 29,8 мм. Классические ампулы используются для градуировки ПТС стержневого типа с длиной корпуса не менее 550 мм в стационарных установках воспроизведения температур реперных точек МТШ-90.

На рисунке 3 изображена разработанная экспериментальная установка для воспроизведения фазовых переходов олова первого рода (температура 231,928 °С), включающая двухканальный прецизионный измеритель температуры (А); калибратор температуры (Б); эталонный платиновый термометр сопротивления 0-го разряда (В).



Рис. 2. Общий вид двух ампул реперных точек: классическая (слева), малогабаритная конструкции ВНИИМС (справа)

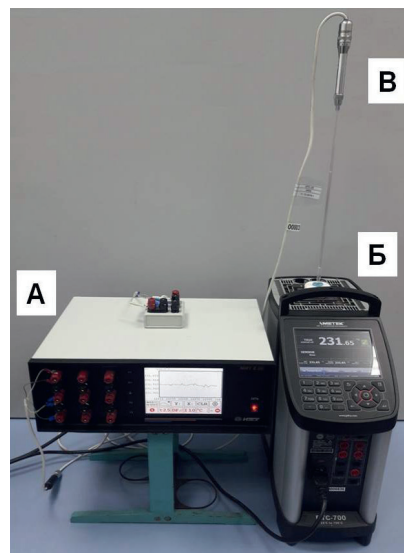


Рис. 3. Состав экспериментальной установки

Экспериментальные исследования воспроизводимости кривых плавления и затвердевания олова чистой 99,999% проводились на представленной установке [9]. На первом этапе работ проверяли возможность и качество реализации кривой плавления олова. Реализация точки плавления олова существенно зависит от степени чистоты металла. При наличии примесей в олове температура его плавления тем меньше, чем больше их концентрация. Вследствие этого форма и область кривой плавления будут зависеть от истории предыдущего затвердевания металла в ампуле.

Медленное затвердевание способствует разделению примесей, что приводит к сильной зависимости кривой плавления от этих примесей. Быстрое затвердевание приводит к тому, что примеси остаются равномерно распределенными внутри образца металла, что, в свою очередь, приводит к малому (температурному) интервалу процесса плавления. Быстрое затвердевание реализуется перемещением ампулы реперной точки в область с температурой окружающей среды (комнатная температура).

Если распределение примесей в объеме твердого олова будет неоднородным (при медленном предварительном затвердевании), то плавление олова начнется в точке с максимальной концентрацией примесей. В этом случае процесс плавления будет сопровождаться постоянным повышением температуры по мере постепенного понижения локальной концентрации примесей в твердой фазе. Кривая плавления олова с явно выраженным горизонтальным плато будет получаться тогда, когда распределение примесей по объему твердого олова перед началом плавления будет совершенно однородным.

В проведенных экспериментах каждой реализации кривой плавления олова в малогабаритной ампуле предшествовала длительная предварительная подготовка, которая включала этапы: нагрев ампулы до температуры 240 °С; выдержку олова при этой температуре в течение 60 минут; затвердевание олова в ампуле вне калибратора при комнатной температуре.

Для ускорения процесса затвердевания олова вне калибратора производили формирование второй поверхности затвердевания погружением в термометровый карман ампулы на время примерно по одной минуте двух металлических стержней, имеющих комнатную температуру. При этом первая поверхность затвердевания образуется около внешней цилиндрической стенки ампулы.

Реализация точки плавления олова осуществлялась заданием рабочей температуры (от 232,5 °С до 233,2 °С), которая определяла скорость процесса плавления. Многочисленные реализации кривых плавления олова, полученные при разных скоростях плавления, не дали положительных результатов. На рисунке 4 изображен общий вид кривых плавления олова, получаемый на первом этапе исследования. Интервал температур, условно соответствующий процессу плавления, составляет примерно 20–25 мК. На этой и последующих диаграммах по оси X отложено время (часы: минуты), по оси Y – температура (°С).

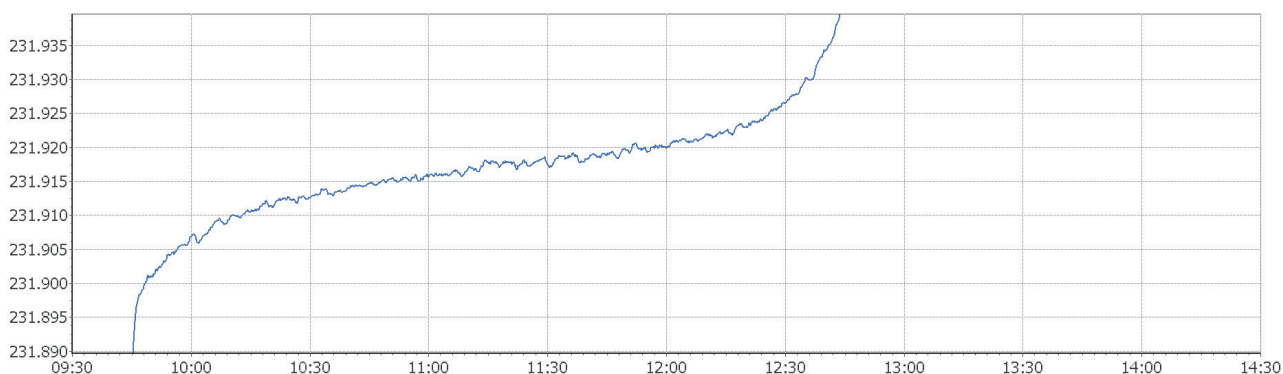


Рис. 4. Общий вид кривых плавления олова на первом этапе исследования

Результаты экспериментов свидетельствуют, что для олова марки ОВЧ-000 чистотой 99,999% в малогабаритной ампуле в портативных калибраторах температуры не удастся получить сколько-нибудь существенный участок горизонтального плато. Кривая плавления имеет значительный положительный наклон. Это означает, что указанным выше способом предварительной подготовки олова не удастся существенно выровнять концентрации примесей в объеме затвердевающего олова данной чистоты и получить горизонтальный участок кривой плавления. Осуществление быстрого затвердевания специальными методами достаточно сложно и не представляется целесообразным.

На втором этапе исследования проверяли качество реализации кривой затвердевания олова в той же ампуле. Главной особенностью процедуры является глубокое переохлаждение жидкого олова ниже температуры затвердевания с последующей рекалесценцией – самопроизвольным увеличением температуры. В результате многочисленных экспериментов удалось подобрать ста-

бильные режимы затвердевания олова с диаграммами, имеющими участки плато достаточной длительности, и малым наклоном (почти горизонтальные).

На рисунке 5 изображена кривая полного цикла процесса затвердевания от начального нагрева твердого олова до горизонтального плато кривой затвердевания. На диаграмме видны этапы полной процедуры реализации кривых затвердевания олова: 1 – нагрев ампулы вместе с эталонным термометром в калибраторе до температуры 240 °С; 2 – выдерживание при этой температуре в течение примерно 2 часов для выравнивания концентрации примесей в объеме жидкого олова за счет диффузии; 3 – охлаждение жидкого олова с помощью понижения температуры в калибраторе до 220 °С без извлечения ампулы из калибратора. Процесс охлаждения олова контролировали эталонным термометром. По достижении температуры олова в 231,928 °С (фазовый переход) его охлаждение не прекращали, и происходило переохлаждение расплавленного олова (4). Величина переохлаждения достигала значения 6–11 °С, после чего протекало самопроизвольное повышение температуры расплава (5) – рекалесценция, что отмечали контрольным эталонным термометром сопротивления. В этот момент в калибраторе рабочая температура была на 0,3–1 °С ниже реперной точки для осуществления контролируемого процесса затвердевания олова в ампуле после завершения процесса рекалесценции. При этом в течение 20–25 минут осуществлялся подъем температуры олова к точке ликвидуса и установление квазистационарного режима затвердевания.

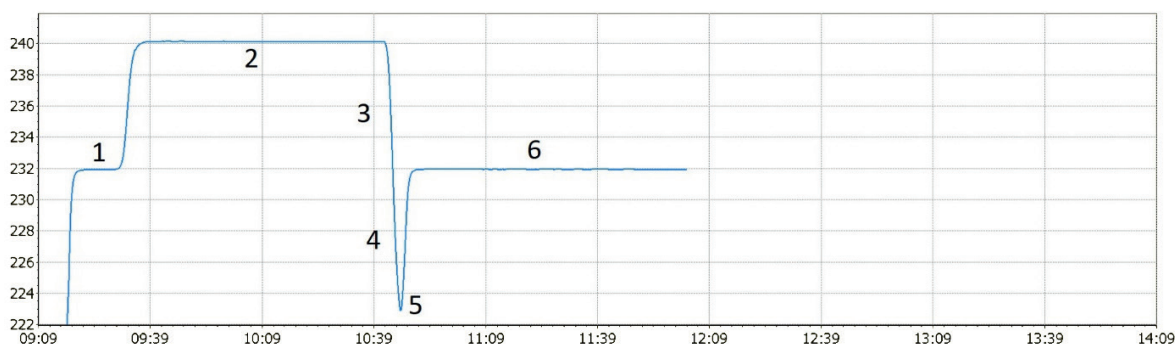


Рис. 5. Температурный режим выхода на плато затвердевания олова

Скорость затвердевания определяется величиной рабочей температуры в калибраторе: чем ближе рабочая температура к температуре реперной точки, тем меньше скорость затвердевания. На рисунке 6 представлена типичная кривая затвердевания олова с коротким плато при температуре в калибраторе 230,80 °С.

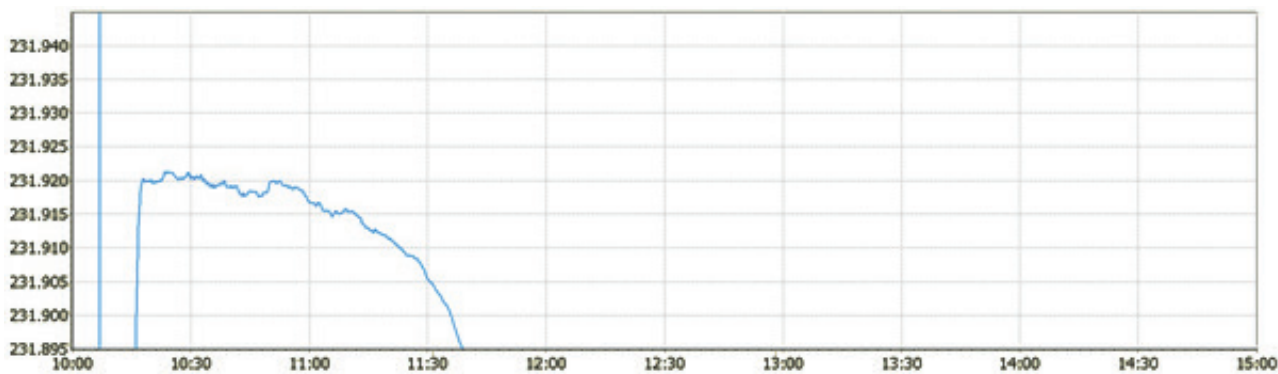


Рис. 6. Кривая затвердевания олова при рабочей температуре в калибраторе 230,80 °С

Для реализации температуры фазового перехода олова в представленной установке на основе малогабаритной ампулы необходимо иметь как можно более длинные горизонтальные участки плато кривой затвердевания, что достигается уменьшением скорости процесса затвердевания за счет сокращения разности температур реперной точки и калибратора. Однако имеется ограничение на величину этой разности. Вследствие наличия примесей в олове температура фазового перехода понижается. Для олова чистоты 99,999% в литературе нет данных о величине уменьше-

ния температуры фазового перехода вследствие влияния примесей. Поэтому максимально возможную рабочую температуру калибратора установили экспериментальным подбором. В результате максимальной рабочей температурой, обеспечивающей стабильный процесс затвердевания олова достаточной длительности для данной установки, оказалась величина 231,80 °С.

На рисунке 7 представлена типичная кривая затвердевания олова с длинным плато при температуре в калибраторе 231,80 °С. Как видно из этого рисунка, начальный участок плато в течение первого часа имеет достаточно малый наклон.

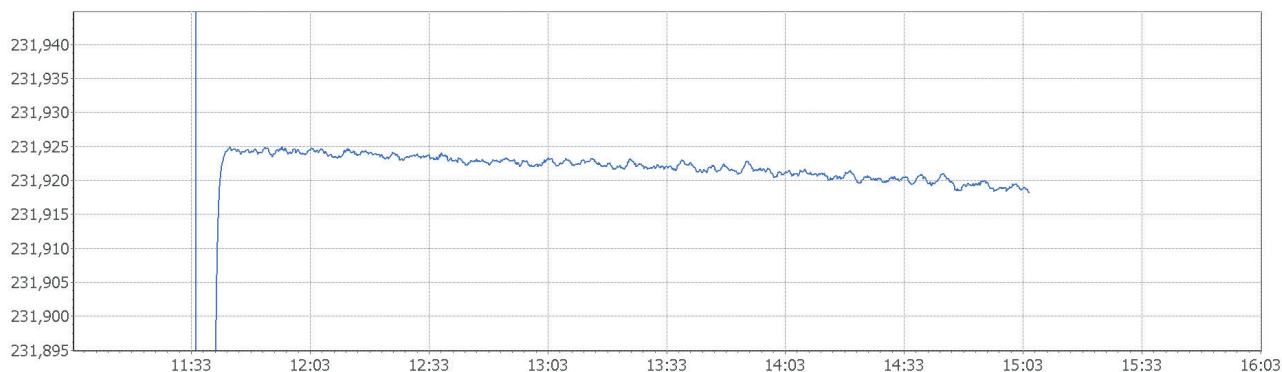


Рис. 7. Типичная кривая затвердевания олова при рабочей температуре в калибраторе 231,80 °С

В таблице представлен бюджет неопределенности измерений температуры затвердевания олова, полученный по результатам статистической обработки многочисленных реализаций начальных участков плато затвердевания олова по ЭТС. Среднее значение температуры этого процесса составляет 231,9237 °С. Суммарная стандартная неопределенность температуры затвердевания равна 0,00104 °С, расширенная неопределенность равна 0,0021 °С.

Таблица

Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Ампула олова
<i>Tun A</i>	
Случайные эффекты при измерениях, °С	0,00009
<i>Tun B</i>	
Градуировка эталонного термометра, °С	0,00060
Нестабильность эталонного термометра за интервал между поверками, °С	0,00058
Неточность электроизмерительной установки, °С	0,000032
Разрешающая способность (дискретность) электроизмерительной установки, °С	0,0000577
Нестабильность измерительной установки за интервал между поверками, °С	0,00061
Суммарная стандартная неопределенность, °С	0,00104
Расширенная неопределенность, °С	0,0021
Расширенная неопределенность получена путем умножения стандартной неопределенности на коэффициент охвата $k = 2$, соответствующий уровню доверия, приблизительно равному 95% при допущении о нормальном распределении.	

Температура затвердевания олова, измеряемая эталонным термометром, зависит от ряда факторов: давления газа в ампуле над металлом и гидростатического давления расплавленного металла, отвода тепла по стержню термометра, нагрева термометра измерительным током, наличия примесей в олове.

Влияние первых трех факторов оценивается по методикам, изложенным в руководстве по реализации реперных точек МТШ-90. Кроме того, дополнительно была исследована зависимость величины отвода тепла по стержню термометра от величины выступающей части из термометрового кармана калибратора [10]. Давление увеличивает температуру фазового перехода олова в нашей ампуле на 2,7 мК. Отвод тепла по стержню термометра уменьшает показания эталонного

термометра на 0,3 мК. Нагрев термометра измерительным током повышает показания термометра на 0,3 мК.

Внося поправки на три перечисленных фактора, получаем, что температура затвердевания олова ОВЧ-000 в малогабаритной ампуле при измерениях в портативном калибраторе температуры равна 231,921 °С. То есть в исследуемой установке примеси снижают температуру затвердевания на 7 мК (отклонение от значения реперной точки олова 231,928 °С по МТШ-90).

Стабильность воспроизведения температуры затвердевания олова в малогабаритной ампуле и величина относительной стандартной неопределенности показывают, что установку можно аттестовать в таком составе в качестве эталона единицы температуры 1-го разряда при значении температуры 231,928 °С.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– экспериментальные исследования малогабаритной ампулы с оловом чистотой 99,999% подтверждают возможность применения коммерческого олова для изготовления доступных малогабаритных ампул и использования их в составе эталонных установок, аналогичных экспериментальной установке, созданной в процессе выполнения настоящей НИР;

– результаты исследования показывают, что кривые плавления олова марки ОВЧ-000 чистотой 99,999% в малогабаритной ампуле плохо воспроизводятся, не имеют горизонтального участка и не могут быть использованы для калибровки платиновых термопреобразователей сопротивления повышенной точности;

– кривые затвердевания олова воспроизводятся гораздо проще, чем кривые плавления, имеют четко выраженный участок горизонтального плато длительностью примерно два часа, температура которого близка к температуре точки ликвидуса;

– результаты проведенных экспериментов подтверждают возможность применения малогабаритных ампул с доступным отечественным коммерческим оловом ОВЧ-000 для создания метрологического оборудования, обеспечивающего калибровку и поверку малогабаритных прецизионных ПТС с металлическим корпусом на уровне эталонных ПТС 2-го разряда.

Список литературы

1. Васильев Е. В., Игнатов А. А. Исследование стабильности циклического воспроизведения начального участка плато кривой плавления галлия в малогабаритных ампулах // Законодательная и прикладная метрология. 2011. № 3. С. 23–24, 37–40.
2. Васильев Е. В., Игнатов А. А. Система и способ оперативного контроля стабильности эталонных и прецизионных термометров в процессе их эксплуатации // Приборы. 2011. № 6. С. 50–59.
3. Васильев Е. В., Игнатов А. А., Калинин М. И., Маркин Л. Д. Исследование воспроизводимости кривых плавления и затвердевания индия в малогабаритной ампуле // Законодательная и прикладная метрология. 2018. № 5. С. 41–45.
4. Пат. на полезную модель № 79333. Система контроля стабильности эталонных и прецизионных термометров в процессе их эксплуатации / Васильев Е. В., Игнатов А. А., Бахарев А. Н. Оpubл. 27.12.2008.
5. Пат. РФ № 2334960. Малогабаритная ампула реперной точки для градуировки прецизионных термометров и термопреобразователей в калибраторах температуры твердотельными термостатами / Васильев Е. В., Игнатов А. А., Бахарев А. Н. Оpubл. 27.09.2008.
6. Пат. РФ № 2401998. Способ контроля стабильности эталонных и прецизионных термометров в процессе их эксплуатации / Васильев Е. В., Игнатов А. А., Бахарев А. Н. Оpubл. 20.10.2010.
7. Пат. РФ № 2666956. Ампула реперных температурных точек повышенной надежности и способ градуировки малогабаритных и миниатюрных прецизионных платиновых термопреобразователей сопротивления с металлическим корпусом длиной не более 250 мм, с тонкопленочными и проволочными чувствительными элементами, предназначенными для применения высокоточных измерений температуры в объектах малого объема / Васильев Е. В., Игнатов А. А., Маркин Л. Д. Оpubл. 13.09.2018.
8. Отчет по НИОКР. Разработка эталонной установки на основе малогабаритной ампулы, воспроизводящей температуру плавления олова, для метрологического обеспечения прецизионной резистивной термометрии. М.: ФГУП «ВНИИМС», 2018. 120 с.
9. Васильев Е. В., Игнатов А. А., Калинин М. И., Маркин Л. Д. Исследование воспроизводимости кривых плавления и затвердевания олова в малогабаритной ампуле // Измерительная техника. 2018. № 5. С. 55–60.
10. Васильев Е. В., Игнатов А. А., Калинин М. И., Маркин Л. Д. Иммерсионная составляющая неопределенности измерений температуры эталонными термометрами сопротивления с металлическим корпусом // Приборы. 2015. № 11. С. 45–50.

РАЗРАБОТКА МАЛОГАБАРИТНЫХ АМПУЛ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕПЕРНЫХ ТОЧЕК ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДА КАЛИБРОВКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕРМОМЕТРОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 0 ДО 250 °С

А. А. Игнатов, Л. Д. Маркин

*(ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы»,
г. Москва, Россия, Markin@vniims.ru)*

Измерения температуры в диапазоне от 0 до 250 °С составляют значительную долю всех измерений температуры в промышленности. Повышение точности измерений температуры в этом диапазоне является актуальной задачей, обусловленной потребностями ряда областей промышленности, технологий и науки. Точность таких измерений зависит, кроме всего прочего, от точности калибровки термометров и стабильности их метрологических характеристик. Для измерений температуры во многих отраслях промышленности применяют специальные малогабаритные платиновые термопреобразователи сопротивления (ПТС), градуируемые методом сличения с эталонными платиновыми термометрами сопротивления (ЭТС). Применение метода градуировки по реперным точкам Международной температурной шкалы 1990 г. (МТШ-90) с использованием малогабаритных ампул, портативных калибраторов температуры и микропроцессорных прецизионных измерителей температуры дает возможность оперативно выполнять градуировку таких термопреобразователей сопротивления, существенно повышая точность по сравнению с используемым в настоящее время методом сличения.

В настоящее время стали доступны отечественные и зарубежные портативные микропроцессорные калибраторы температуры и прецизионные измерители, которые могут быть применены в составе эталонных установок для воспроизведения реперных точек. Сложнее обстоит дело с малогабаритными ампулами реперных точек галлия (Ga), индия (In) и олова (Sn), конструктивно совместимыми с получившими широкое распространение портативными калибраторами температуры. Производство таких ампул пока широко не налажено. В решении этой задачи активное участие принимает лаборатория метрологического обеспечения термометрии ФГУП «ВНИИМС», в которой выполнен ряд работ по созданию и исследованию доступного портативного метрологического оборудования для воспроизведения фазовых переходов 1-го рода галлия, индия и олова и его использованию для индивидуальной градуировки платиновых термометров сопротивления промышленного назначения.

Стандартно температуры реперных точек Международной температурной шкалы 1990 г. (МТШ-90) воспроизводят в достаточно громоздких установках с использованием классических ампул для градуировки ПТС стержневого типа с длиной корпуса не менее 550 мм.

Однако их невозможно использовать для градуировки прецизионных и малогабаритных ПТС меньшей длины. Для градуировки таких ТС по реперным точкам плавления и затвердевания чистых металлов в ФГУП «ВНИИМС» были разработаны малогабаритные ампулы галлия (*В*), индия (*Г*) и олова (*Д*). Общий вид ампул реперных точек приведен на рисунке 1, где: *А* – стандартная классическая ампула воспроизведения температур реперных точек МТШ-90; *Б* – промышленная ампула реперной точки индия для воспроизведения в жидкостных термостатах; *В* – малогабаритная ампула точки плавления галлия (диаметр 29,8 мм); *Г* – малогабаритная ампула точки плавления индия (диаметр 25,2 мм); *Д* – малогабаритная ампула точки затвердевания олова (диаметр 29,8 мм).

Проведены исследования по воспроизводимости фазовых переходов с помощью установок на основе портативных сухоблочных калибраторов температуры Jofra фирмы Ametek Denmark A/S (Дания) различных типов, измерителей температуры типа МИТ 8.15, а также прецизионного двухканального измерителя температуры МИТ 8.20 производства «ИзТех» (г. Зеленоград). Общий вид экспериментальных установок для калибровки промышленных термометров сопротивления в интервале температур от 0 до 250 °С изображен на рисунке 2, где *А* – измеритель тем-

пературы прецизионный; *Б* – калибратор температуры; *В* – эталонный платиновый термометр сопротивления. Установка в таком составе может быть аттестована в качестве эталона 1-го разряда.

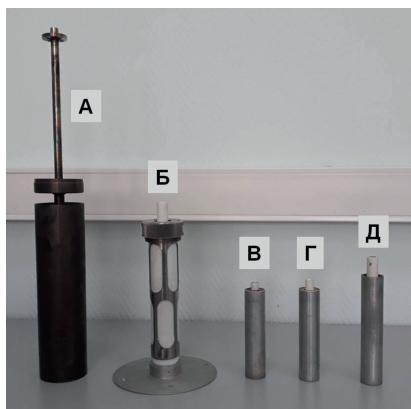


Рис. 1. Общий вид ампул реперных точек

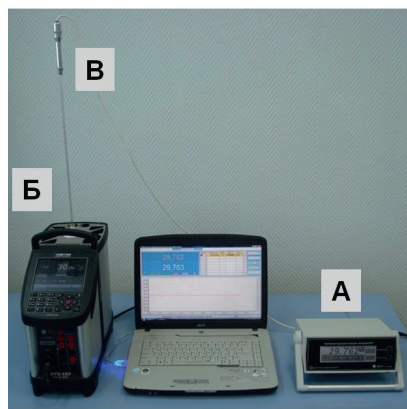


Рис. 2. Состав экспериментальных установок для калибровки промышленных ПТС

В разрабатываемой методике калибровки промышленных ПТС предусматривается периодический контроль стабильности эталонного измерителя, осуществляемый на этой же установке. Система контроля стабильности эталонных и прецизионных термометров в процессе их эксплуатации на основе портативной ампулы галлия защищена патентом на полезную модель [1]. В конструкцию ампулы индия введена дополнительная металлическая втулка, обеспечивающая возможность применения ее в калибраторах температуры с диаметром посадочного гнезда 26 мм и более.

Разработаны малогабаритные ампулы, и исследована воспроизводимость температур фазовых переходов галлия – 29,7646 °С, индия – 156,5985 °С и олова – 231,928 °С.

На рисунках 3, 4 изображены типовые кривые плавления галлия чистотой 99,9999% (реализованная в портативном калибраторе температуры Jofra модели RTC-157 фирмы АМЕТЕК) и индия с чистотой 99,999% (реализованная в портативном калибраторе температуры Jofra модели RTC-700 фирмы АМЕТЕК), оба с диаметром посадочного гнезда твердотельного термостата, равным 30 мм [2, 3]. Время выхода кривых плавления на плато составляет менее 2 часов, продолжительность плато, обеспечивающая допустимую погрешность калибровки, более 7 часов.

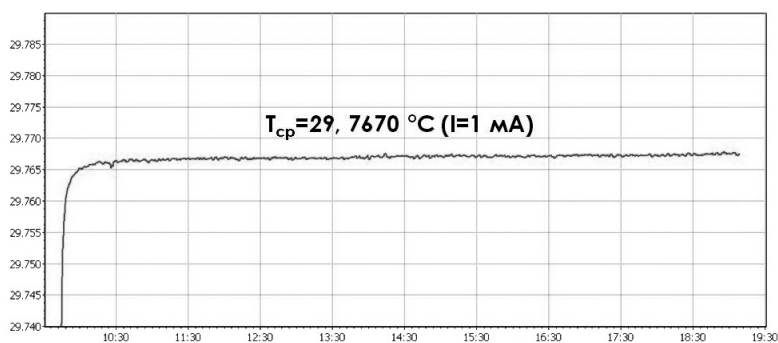


Рис. 3. Типовая кривая плавления галлия

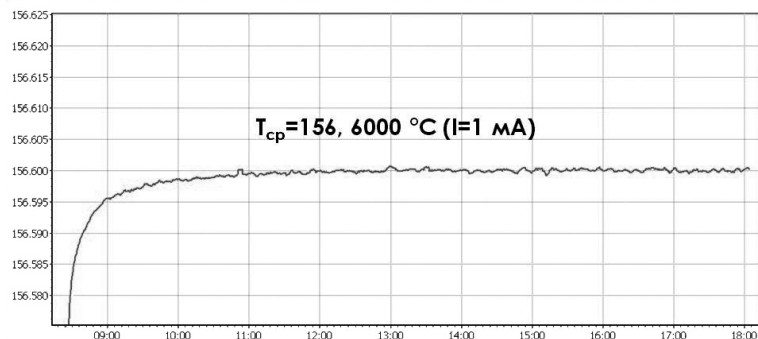


Рис. 4. Типовая кривая плавления индия

Экспериментальные исследования малогабаритной ампулы индия показали, что в портативных калибраторах температуры хорошо воспроизводятся как кривые плавления, так и кривые затвердевания индия. Различия в значениях средних температур плато плавления и затвердевания индия в малогабаритной ампуле не превышают 1 мК.

Конструкции ампул запатентованы [4], на основе данных ампул разработан способ контроля стабильности эталонных и прецизионных термометров сопротивления в процессе их эксплуатации [5].

Таким образом, имеется возможность на основе малогабаритных ампул галлия и индия, а также доступных портативных калибраторов температуры и прецизионных микропроцессорных термометров создавать эталонные установки для калибровки прецизионных термометров сопротивления в диапазоне температур от 0 до 156 °С. На основе малогабаритной ампулы галлия был разработан способ оперативного контроля стабильности ПТС в процессе их эксплуатации [6].

Для расширения диапазона индивидуальной градуировки прецизионных ПТС была разработана [7] малогабаритная ампула олова и исследована воспроизводимость плато затвердевания (значение температуры реперной точки – 231,928 °С). Хорошая воспроизводимость температуры затвердевания олова чистотой ниже, чем используется в классических ампулах олова, подтверждена многочисленными экспериментами. Применительно к олову чистотой 99,999% такие результаты получены впервые.

В таблице представлен бюджет неопределенности измерений температуры плавления галлия и индия, выполненных с помощью эталонного платинового термометра сопротивления типа ЭТС-25 (0-го разряда по ГОСТ 8.558-2009) и прецизионного измерителя температуры МИТ 8 в портативном калибраторе температуры Jofra модели RTC-700 фирмы АМТЕК.

Таблица

Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Ампула галлия	Ампула индия
<i>Tun A</i>		
Случайные эффекты при измерениях, °С	0,00002	0,00033
<i>Tun B</i>		
Градуировка эталонного термометра, °С	0,00031	0,00031
Нестабильность эталонного термометра за интервал между поверками, °С	0,00088	0,00088
Неточность электроизмерительной установки, °С	0,0001	0,0001
Разрешающая способность (дискретность) электроизмерительной установки, °С	0,0000577	
Нестабильность измерительной установки за интервал между поверками, °С	0,000046	0,000046
Суммарная стандартная неопределенность, °С	0,00106	0,00166
Расширенная неопределенность, °С	0,0021	0,0033
Расширенная неопределенность получена путем умножения стандартной неопределенности на коэффициент охвата $k = 2$, соответствующий уровню доверия, приблизительно равному 95% при допущении о нормальном распределении.		

Разработанные методы воспроизведения фазовых переходов 1-го рода в малогабаритных ампулах галлия, индия и олова с использованием портативных калибраторов температуры предназначены для разработки методик калибровки прецизионных термометров сопротивления в трех диапазонах температур (от 0 до 30 °С; от 0 до 157 °С; от 0 до 232 °С). При этом для реализации кривых плавления и затвердевания галлия, индия и олова можно использовать установку с одним портативным калибратором температуры Jofra типа RTC-700 фирмы АМТЕК.

Малогабаритные ампулы галлия, индия и олова предназначены для градуировки как бескорпусных ПТС с тонкопленочными и проволочными платиновыми чувствительными элементами, так и ПТС с металлическим корпусом стержневого типа. ПТС должны иметь 4-проводниковые провода длиной не менее 1,5 м с изоляцией, допускающей нагрев их до верхнего предела измерений. Длина металлического корпуса ТС не должна превышать 250 мм и диаметр – не более 7,5 мм.

Предварительные результаты калибровки малогабаритных термопреобразователей сопротивления типа ТСП 012 и ТСП 319М в точках галлия (29,7646 °С) и индия (156,5985 °С) составляют примерно 3–5 мК, что удовлетворяет самым высоким потребностям промышленности.

Результаты исследований малогабаритных ампул галлия, индия и ампулы олова новой конструкции в портативных калибраторах температуры показывают эффективность их использования для разработки оперативных методов калибровки эталонных и прецизионных платиновых термометров сопротивления в интервале от 0 °С до 250 °С.

Применение установок на основе малогабаритных ампул реперных точек галлия, индия и олова, а также доступного портативного калибратора температуры и прецизионного измерителя температуры отечественного производства позволит повысить метрологический уровень возможностей в измерительных, калибровочных и поверочных лабораториях металлургии и машиностроения.

Список литературы

1. Пат. на полезную модель № 79333. Система контроля стабильности эталонных и прецизионных термометров в процессе их эксплуатации / Васильев Е. В., Игнатов А. А., Бахарев А. Н. Оpubл. 27.12.2008.
2. Васильев Е. В., Игнатов А. А. Исследование стабильности циклического воспроизведения начального участка плато кривой плавления галлия в малогабаритных ампулах // Законодательная и прикладная метрология. 2011. № 3. С. 23–24, 37–40.
3. Васильев Е. В., Игнатов А. А., Калинин М. И., Маркин Л. Д. Исследование воспроизводимости кривых плавления и затвердевания индия в малогабаритной ампуле // Законодательная и прикладная метрология. 2018. № 5. С. 41–45.
4. Пат. РФ № 2334960. Малогабаритная ампула реперной точки для градуировки прецизионных термометров и термопреобразователей в калибраторах температуры твердотельными термостатами / Васильев Е. В., Игнатов А. А., Бахарев А. Н. Оpubл. 27.09.2008.
5. Пат. РФ № 2401998. Способ контроля стабильности эталонных и прецизионных термометров в процессе их эксплуатации / Васильев Е. В., Игнатов А. А., Бахарев А. Н. Оpubл. 20.10.2010.
6. Васильев Е. В., Игнатов А. А. Система и способ оперативного контроля стабильности эталонных и прецизионных термометров в процессе их эксплуатации // Приборы. 2011. № 6. С. 50–59.
7. Отчет по НИОКР. Разработка эталонной установки на основе малогабаритной ампулы, воспроизводящей температуру плавления олова, для метрологического обеспечения прецизионной резистивной термометрии. М.: ФГУП «ВНИИМС», 2018. 120 с.

Раздел 8

ЭКОЛОГИЯ И РЕЦИКЛИНГ МЕТАЛЛОВ

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕТОКСИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА – КОМПОНЕНТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

*А. З. Миндубаев¹, А. Д. Волошина¹, Э. В. Бабынин², С. Т. Минзанова¹, Л. Г. Миронова¹, Е. К. Бадеева¹
(1 – Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия;
2 – ГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
г. Казань, Россия, mindubaev-az@yandex.ru)*

Известно, что фосфаты присутствуют как примесь в металлических рудах. В процессе выплавки металла они восстанавливаются до элементарного фосфора или фосфидов. Таким образом, фосфор содержится во многих сплавах [1]. В большинстве случаев он является вредной примесью, придавая металлу хрупкость. В процессе конвертирования происходит окисление фосфора и других примесей в чугунах за счет вдувания воздуха в расплав. Образующийся шлак используется в качестве фосфорного удобрения, а чугун с исходным содержанием фосфора до 2% превращается в сталь. Но в некоторых случаях элементарный (красный и белый) фосфор специально применяют в металлургии как легирующую добавку, например, для производства высококачественных фосфористых бронз, устойчивых к истиранию [2]. Отход производства элементарного фосфора – феррофосфор, представляющий собой смесь фосфидов железа, используют как легирующую добавку для сталей и чугунов [3].

Элементарный фосфор является загрязнителем окружающей среды и относится к первому классу опасности [4, 5]. Продолжается варварское применение белого фосфора – одной из аллотропных модификаций элементарного фосфора – в качестве зажигательного оружия (рис. 1).

Однако элемент фосфор обладает важным качеством: в виде простого вещества он является сильнейшим ядом, а в окисленном состоянии (фосфорная кислота и ее производные) незаменим для всех форм жизни как биогенный макроэлемент. Таким образом, представляется целесообразным использовать это свойство для полной детоксикации. Биодegradация – детоксикация при помощи культур микроорганизмов – является одним из наиболее значимых методов обезвреживания промышленных стоков [6].



Рис. 1. Многоликость фосфора: взрыв фосфорного боеприпаса (<http://eddydaud.blogspot.com>) и предельно окисленная форма фосфора (фосфат) как подкормка для растений и биоорганизмов (<https://crimea-news.com>)

Целью проведенного исследования являлась переработка при помощи микроорганизмов белого и красного фосфора. В литературных источниках не найдено сведений о доказанных примерах биологической деградации элементарного фосфора. Предыдущие работы нашего коллектива [7] позволили пролить свет на практически неизученный вопрос токсичности элементарного фосфора для микроорганизмов.

Посевы производились в модифицированную среду Придхем-Готлиба. Классическая среда Придхем-Готлиба не содержит источники углерода: в качестве таковых выступают нефтепродукты. Наша модификация включает глюкозу, но не содержит источники фосфора (в качестве тако-

вого выступает белый фосфор). Посев *Aspergillus niger*, споры которого были внесены вместе с белым фосфором, производили в среду, содержащую белый фосфор в концентрации 0,01 и 0,05% по массе. В контрольные среды К (+) вносился фосфат. В контрольные среды К (–) источники фосфора не вносили. Произвели посев выросших *A. niger* в контрольные среды К (+) и К (–). Второй пересев *A. niger* произведен в среды аналогичного состава, третий – в среды с увеличенной концентрацией белого фосфора: 0,05, 0,1 и 0,2% по массе. Аналогично был произведен посев *Streptomyces* sp. А8. Четвертый пересев проводили в среды с концентрацией белого фосфора 0,1, 0,5 и 1% по массе. В этом посеве, помимо аспергилла и стрептомицета, высевался гриб *Trichoderma asperellum* F-1087, любезно предоставленный кафедрой биохимии ИФМиБ КФУ.

На пятые сутки пересеяли культуру *A. niger*, выросшую при 0,05% белого фосфора, в контрольные среды К (+) и К (–). Через шесть суток после посева наблюдалась следующая картина. В среде К (+) с фосфатом выросло значительное число сравнительно мелких колоний: это означает, что большинство спор проросло, что естественно в благоприятных условиях. В среде К (–) без источников фосфора колонии выросли немногочисленные, занимающие сравнительно большую площадь, но очень слабые (практически прозрачные, с неразвитым мицелием и отдельными конидиеносцами, выглядящими как россыпь черных точек, а не сплошное черное поле). По всей видимости, сказалась нехватка фосфора: агар, используемый для приготовления среды, содержит примесь фосфата, но недостаточную для полноценного роста грибов. Любопытно, что в среде с 0,05% белого фосфора колоний выросло меньше, чем в К (+), однако они производят впечатлительные совершенно нормальных, не испытывающих дефицит питательных веществ (рис. 2). Отсюда следует вывод, что в среде с белым фосфором выживают не все споры гриба, но выжившие обладают способностью использовать в качестве источника фосфора либо сам белый фосфор, либо продукты его химических превращений [7].

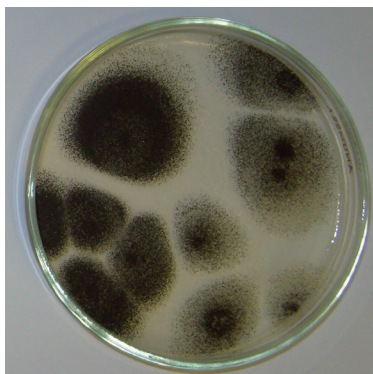


Рис. 2. Посев устойчивых грибов *A. niger* в среде с 0,05% белого фосфора: через шесть суток наблюдали рост 11 крупных спорообразующих колоний

Четвертый пересев аспергилла (и второй стрептомицетов) был произведен через 112 суток после первого. Концентрацию белого фосфора в среде увеличили до 0,5 и 1% по массе. Через четверо суток в среде с содержанием белого фосфора 0,5% наблюдался рост мелких колоний аспергилла, имеющих еще белый цвет, что соответствует сильному замедлению роста. В средах с 1% белого фосфора через четверо суток после посева рост не выявлен. По-видимому, выпавший черный осадок фосфидов перевел в нерастворимую форму микроэлементы, присутствующие в среде и необходимые для роста микроорганизмов. Следует отметить, что по [8] концентрация белого фосфора 0,5% соответствует 2500 ПДК. Кроме того, был посеян гриб *Trichoderma asperellum* F-1087 при концентрации 0,1, 0,5 и 1%. На восьмые сутки наблюдали рост колонии триходермы на белом фосфоре в концентрации 0,5%. В средах с 1% P_4 рост триходермы установлен только на 11 сутки после посева. В случае триходермы прослеживается четкая зависимость: чем выше концентрация белого фосфора в субстрате, тем медленнее растет гриб. Триходерма *T. asperellum* F-1087 проявила большую устойчивость к белому фосфору, чем *A. niger* и тем более стрептомицеты [9], притом что концентрация белого фосфора 1% – это превышение ПДК в сточных водах в 5000 раз.

Для генетической идентификации микромицета, устойчиво метаболизирующего белый фосфор и по морфологическим признакам отнесенного к виду *A. niger*, была определена нуклеотидная последовательность его регионов ITS1 и ITS2. Сравнение с последовательностями базы

данных GenBank с помощью системы BLAST выявило 99% гомологию с ITS1 и ITS2 регионами описанных штаммов *Aspergillus niger*, что позволяет идентифицировать данный микроорганизм как новый штамм *Aspergillus niger*. Ему мы присвоили номер *A. niger* AM1. Нуклеотидная последовательность штамма опубликована в базе данных GenBank, где ей присвоен номер KT805426.

В опытном спектре ^{31}P ЯМР, снятом с водной фазы, проявились сигналы в области 0.3, 3.7 и 6.2 ppm, соответствующие фосфиту и гипофосфиту. Таким образом, он соответствует соединениям, которые предположительно являются метаболитами белого фосфора, что является подтверждением предполагаемого метаболического пути.

Исключая из состава питательной среды сульфат меди, мы опасались, что это сделает ее непригодной для роста микроорганизмов. Известно, какую колоссальную роль играют соли переходных металлов в жизнедеятельности. Но на практике выяснилось, что в культуральной среде, не содержащей сульфат меди, рост грибов не отличается от роста в контроле с медью. Следует отметить, что при внесении эмульсии белого фосфора в среду, не содержащую медь, не наблюдали выпадение черного осадка, отмеченного нами в более ранних работах. Значит, P_4 не вступает в химическую реакцию и сохраняется в среде длительное время. Этот факт является дополнительным аргументом в пользу того, что имеет место биодеградация белого фосфора, а не химическая нейтрализация ионами меди [10].

Поскольку в литературе отсутствуют сведения о микроорганизмах, устойчивых к P_4 , представленная работа имеет бесспорную новизну.

Интересно, что красный фосфор оказался практически лишенным токсичности для аспергилла. При выращивании в полноценной (с фосфатом) среде в чашке Петри, с нанесением красного фосфора в физиологическом растворе, мицелий гриба растет буквально на красном фосфоре. Зоны подавления роста вокруг нанесенного вещества не образуются.

В среде без фосфата, с красным фосфором в качестве единственного источника фосфора, также наблюдается рост аспергилла. Красный фосфор практически нерастворим в водных средах и в пробирках с культуральной средой оседает на дно. Но, по-видимому, происходит медленное окисление красного фосфора с образованием фосфорной кислоты, возможно, ускоренное метаболическими процессами гриба. Стало быть, есть основания говорить о биодеградации красного фосфора. Отмечена стимуляция спорообразования красным фосфором: конидиеносцы со спорами появляются в первую очередь в местах соприкосновения мицелия с исследуемым веществом (рис. 3). На этом основании предположено, что красный фосфор оказывает на культуру гриба легкое стрессирующее действие, ускоряющее переход к размножению.



Рис. 3. Рост *A. niger* AM1 в присутствии красного фосфора (пятна пурпурного цвета) через 4 суток после посева: зона подавления роста отсутствует, в местах соприкосновения мицелия с фосфором образование спор начинается раньше

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-08-31091 мол_а, и Фонда содействия инновациям, проект № 39113 (заявка № С1-34299).

Список литературы

1. Antsiferov V. N., Shatsov A. A., Oglezneva S. A. Sintered metals and alloys. Structure and properties of powder metallurgy phosphorous steels // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1999. Vol. 38. № 3–4. P. 162–165.
2. Durowoju M. O., Babatunde I. A. The Effect of Varying the Composition of Phosphorus on the Microstructure and Mechanical Properties of Tin-Bronze Alloys // International Journal of Modern Engineering Research (IJMER). 2013. Vol. 3. № 3. P. 1801–1804.

3. Tengzelius J. Avoiding Brittleness in Iron-Phosphorus Alloys // Metal Powder Report. 1993. Vol. 48. № 1. P. 36–39.
4. Duerksen-Hughes P., Richter P., Ingerman L., Ruoff W., Thampi S., Donkin S. Toxicological profile for white phosphorus. U. S. Department of health and human services, USA, 1997. 248 p.
5. Миндубаев А. З., Бабынин Э. В., Бадеева Е. К. и др. Генотоксичность и цитогенетическое действие белого фосфора // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. № 1. С. 81–94.
6. Meckenstock R. U., Elsner M., Griebler C. etc. Biodegradation: Updating the Concepts of Control for Microbial Cleanup in Contaminated Aquifers // Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 49. № 12. P. 7073–7081.
7. Миндубаев А. З., Волошина А. Д., Бабынин Э. В. и др. Микробиологическая деградация белого фосфора // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 1. С. 33–37.
8. Pat. 5549878 US Processes for the disposal and recovery of phosphy water / Barber J. C. Publ. 27.08.1996.
9. Пат. 2603259 РФ. Способ детоксикации белого фосфора с применением штамма микроорганизмов *Trichoderma asperellum* ВКПМ F-1087 / Миндубаев А. З., Алимова Ф. К., Волошина А. Д. и др. Заявл. 28.07.2015. Опубл. 27.11.2016. Бюл. № 33.
10. Mindubaev A. Z., Babynin E. V., Voloshina A. D. etc. The possibility of neutralizing white phosphorus using microbial cultures // News of NAS RK. Series of geology and technical sciences. 2019. Vol. 5. № 437. P. 122–128.

УДК 669.054.82:669...48

ПЕРЕРАБОТКА МЕДНЫХ ШЛАКОВ АЛМАЛЫКСКОГО ГМК

М. Эрнazarов, Х. К. Рашидов, М. Ш. Курбанов, У. М. Нуралиев, С. А. Тулаганов, У. М. Ахмаджонов
(Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У. А. Арифова АН РУз,
г. Ташкент, Узбекистан, u.nuraliyev@mail.ru)

Бурное развитие металлургии к настоящему времени привело к накоплению большого количества шлаковых отвалов. В зависимости от технологии получения того или иного металла в шлаках медного производства остается большое количество ценных компонентов, доизвлечение которых является достаточно трудной с технологической точки зрения задачей. Целью настоящей работы является разработка универсальной технологии переработки и комплексного извлечения ценных компонентов из техногенного сырья.

В таблице 1 представлены результаты химического анализа шлаков согласно паспортным данным АО «Алмалыкский ГМК». В таблице 2 приведены результаты химического анализа шлаков по данным Центральной лаборатории Госкомгеологии РУз.

Таблица 1

Химический состав пробы шлака АО «Алмалыкский ГМК», %

Cu	Mo	S	Fe	SiO ₂	CaO	Mg	Al ₂ O ₃	Au, г/т	Ag, г/т
1,63	0,07	1,4	25,6	40,2	1,82	1,05	5,82	1,4	9,5

Таблица 2

Химический состав отвальных шлаков АО «Алмалыкский ГМК», %

Наименование	Содержание, %									
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Шлак отвальный	29,8	12,2	41,4	0,23	0,2	4,17	2,58	1,3	0,22	1,43

Наименование	Содержание, %									
	Cu	Pb	Zn	P ₂ O ₅	CO ₂	S _{общ}	SO ₃	H ₂ O	ппп	
Шлак отвальный	1,6	0,34	1,24	0,27	0	2	0,37	0,4	1,7	

Проведено исследование минерального состава шлаков минерала графическим и петрографическим методами. Как видно из данных таблиц 1 и 2, основу отвальных шлаков составляют оксид кремния и соединение железа с кремнием (фаялит) и другими минералами, которые в сумме составляют более 80%. В экспериментах запланировано первоначальное удаление макрокомпонентов, с получением в остатке концентрата ценных компонентов. Для удаления оксида кремния из шлака использовали фторид или бифторид аммония [1] и железа после удаления оксида кремния магнитной сепарацией [2].

Результаты ситового анализа дробленых шлаков перед мельницей представлены в таблице 3.

Таблица 3

Ситовый анализ дробленых шлаков

Класс, мм	Частный	Суммарный
+20	3,6	10,6
-20 +16	7,0	48,2
-16 +12	37,0	54,3
-12 +10	6,1	72,3
-10 +6	18,0	87,0
-6 +2	14,7	92,2
-2 +0,59	5,2	94,48
-0,59 + 0,30	2,28	95,66
-0,30 + 0,21	1,18	97,21
-0,21 + 0,10	1,55	97,57
-0,10 + 0,071	0,36	100
-0,071	2,43	суммарный

Лабораторная установка состоит из цилиндра диаметром 220 мм и высотой 520 мм, снабжена термоэлементами для нагрева образцов. Она имеет три отсека (рис. 1), в нижней части установки помещен исследуемый образец (шлак), предварительно гомогенизированный с фторидом или бифторидом аммония в стехиометрическом соотношении к содержанию диоксида кремния. Две верхние части предназначены для сбора гексафторида кремния, который образуется при сублимационном отделении от основы проб [1, 2]. Установка также снабжена системой улавливания аммиачного газа, который образуется при протекании реакции:

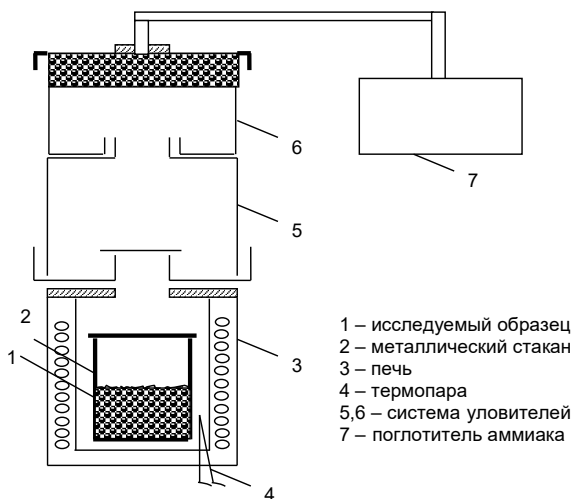
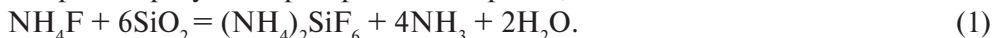


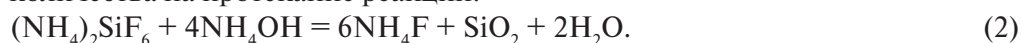
Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Навеску шлаков медного производства в количестве 100 г, прошедшую стадию шихтоподготовки, смешивали с фтористым аммонием, взятом в стехиометрическом соотношении по отношению к оксиду кремния, и помещали в нижний сегмент установки, предназначенный для сублимационной возгонки гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Температуру в печи поднимали до 140–150 °С и выдерживали в течение 1 часа, далее температуру доводили до 350–370 °С и проводили термообработку образцов в течение 1,5 часа. Измерение температуры осуществляли термопарой 4. Аппарат включал в себя систему уловителей-конденсаторов 5 и 6. Конденсатор для сбора гексафторосиликата аммония снабжен специальной перегородкой для предотвращения осыпания гексафторосиликата аммония в исходный материал. Температура в конденсаторе 5 поддерживалась на уровне 250–300 °С, а в конденсаторе 6 – от 200 °С до комнатной.

После удаления оксида кремния из основы шлаков отделяли железо методом магнитной сепарации. Остаток после обработки представлял собой коллективный концентрат, содержащий такие ценные компоненты, как медь, цинк, благородные и легкие цветные металлы, переработка концентратов которых пирогидрометаллургическими способами не представляет трудностей.

Для регенерации фтористого аммония образовавшийся гексафторосиликат аммония помещали в круглодонную колбу и приливали 10%-й раствор аммиака с 20%-м избытком от требуемого стехиометрического количества на протекание реакции:



Полученную смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре, после чего осадок отделяли от фильтрата, подвергали трехкратной промывке и высушивали при температуре 110 °С. В результате получен высокодисперсный оксид кремния высокой чистоты. Раствор промывки гексафторосиликата аммония имел синий оттенок, характерный для соединений меди. Перед выпаркой раствор очищали групповым осадителем $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

На основе полученных данных составлен материальный баланс отделения оксида кремния от основы, который представлен на рисунке 2.

В таблице 4 представлены сравнительные результаты исходного шлака магнитной сепарации и коллективного концентрата после переработки по предложенной технологической схеме переработки шлаков фтористым аммонием.

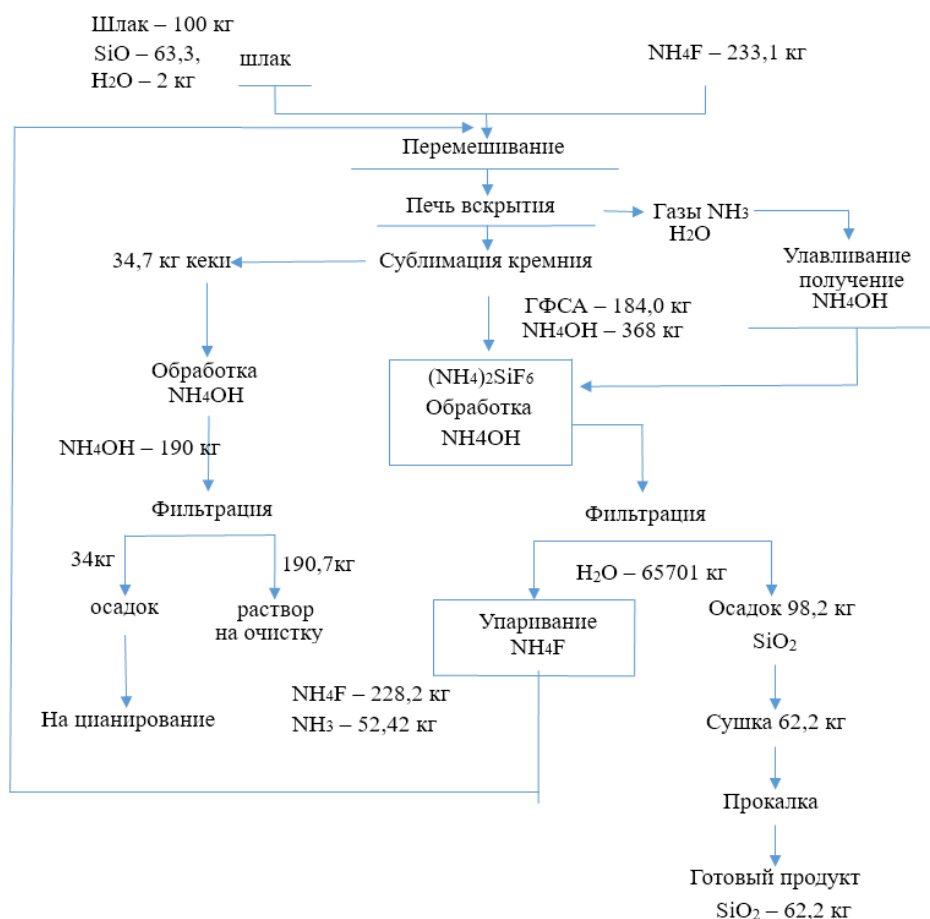


Рис. 2. Материальный баланс кремния по технологической схеме

Состав исходного шлака, шлака после магнитной сепарации и коллективного концентрата, масс. %

Наименование	Cu	Zn	Pb	Ni	S	Fe	Si	Mo	K
Шлак	1,6	0,96	0,44	0,033	1,4	27,0	40,0	0,07	0,7
Хвосты магнитной сепарации	1,58	1,25	0,55	0,18	0,56	43,9	3,0	0,25	2,8
Коллективный концентрат	1,98	1,08	0,56	0,025	0,87	38,7	5,0	0,26	5,7

Как видно из приведенных данных, наблюдается увеличение содержания ценных компонентов в продукте переработки. Кремний удален из основы на 88%. Следует охарактеризовать поведение железа, содержание которого в конечном концентрате составляет 38,7%, а в магнитной фракции – 43,9%. Наличие в конечном концентрате железа, по-видимому, можно пояснить его нахождением в виде немагнитных оксидов.

Для увеличения извлечения железа из немагнитной части коллективного концентрата предложена методика перевода немагнитного оксида железа в магнитную форму с использованием радиационной обработки материала импульсным инфракрасным излучением на базе функциональной керамики, синтезированной в Институте материаловедения на базе Большой солнечной печи (Паркент). При такой обработке более 95% немагнитного железа переходит в магнитный оксид железа.

Список литературы

1. Дьяченко А. Н. Галогеноаммонийная технология переработки металлургических шлаков // Цветные металлы. 2005. № 5–6. С. 71–74.
2. Патент РУз. UZ IAP 04650. Способ переработки металлургических шлаков для извлечения железа / Эрназаров М., Усмонов Н. Н., Самадов А. У., Санакулов У. К. Заявл. 08.07.2011.

УДК 544.726

ИОННЫЙ ОБМЕН В ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ ВОД И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

А. А. Хренников

(Purolite Ltd, Российское представительство, г. Екатеринбург, Россия, Alexey.kh@purolite-fsu.ru)

Ионный обмен широко используют в технологиях извлечения ценных компонентов из растворов, а также при очистке вод благодаря известным преимуществам: большой глубине очистки, компактности установок, простоте эксплуатации и возможности полной автоматизации их работы, устойчивости к концентрационным и гидравлическим флуктуациям потоков. В металлургии внедрение ионообменных технологий открыло доступ к эффективной переработке бедных руд, ранее считавшихся отвальными породами. Наиболее показательна в этом отношении золотодобыча: по сорбционной технологии в мире добывают более половины этого металла, извлекаемого из руд [1]. Наибольшую эффективность демонстрируют сорбенты, селективные к извлекаемому иону.

Сорбционная очистка вод. На практике в поверхностных, подземных и сточных водах встречается широкий спектр химических веществ, подлежащих удалению.

На содержание ряда химических веществ в водах установлены жесткие нормы (табл. 1), при этом прослеживается тенденция их ужесточения со временем. Разработаны и промышленно применяют сорбенты, селективные к тяжелым металлам, образующим прочные сульфиды (Hg, Pb, Cu, Cd, Tl и пр.), шестивалентному хрому, нитрат-иону, мышьяку, перхлорат-иону, бромиду (бромид- и бромат-ионам), рению (перренат-иону), бору и т. д.

Пределно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в питьевой воде [2]

Показатель	ПДК, мг/дм ³ , не более	Показатель	ПДК, мг/дм ³ , не более
Ртуть	0,0005	Хром (VI)	0,05
Свинец	0,03	Бром (бромид-ион)	0,2
Никель	0,1	Бор	0,5
Селен	0,01	Нитрат-ион	45

Очистка промышленных растворов от примесей. Примеры действующих ионообменных технологий

Очистка раствора хлорида кобальта от кадмия. Исходный раствор содержал 350 г/дм³ кобальта и 2÷4 мг/дм³ кадмия. Концентрация кадмия в очищенном растворе – менее 0,05 мг/дм³, хлорида кобальта – не меняется. Использован сорбент с тиокарбамидными функциональными группами. Попутно происходит доочистка раствора от катионов металлов, образующих прочные соединения с серой в нейтральных и слабокислых растворах: ртути, свинца, таллия, меди и т.д.

Очистка раствора гидрокарбоната лития от кальция и магния. Исходный раствор содержал 100 г/дм³ гидрокарбоната лития и от 100 до 80 мг/дм³ кальция и магния при pH = 7÷10. Использован сорбент с иминодиуксусными функциональными группами. В очищенном растворе содержания кальция и магния – менее 5 мг/дм³ каждого, концентрация гидрокарбоната лития не меняется.

Аналогично протекает очистка растворов хлоридов щелочноземельных металлов: лития, натрия, калия. Для некоторых приложений, например, для получения гидроксида натрия (гидроксида калия) электролизом водных растворов, требуются низкие (менее 1 мг/дм³) концентрации кальция и магния в исходных солях (рассолах), что достижимо только методами ионного обмена.

Очистка медного электролита от сурьмы и олова. На примере зарубежного завода: исходный электролит содержал, г/дм³: 20–50 Cu, 36 Ni, 160–400 H₂SO₄, 0,57 Sb, 0,03 Bi, 0,52 Sn. Использован сорбент с аминофосфоновыми функциональными группами. Содержание в очищенном растворе, г/дм³: 0,21 Sb, 0,02 Bi, 0,06 Sn. Глубина очистки определяется режимом работы установки и может быть изменена. Содержание прочих компонентов электролита не меняется.

Десорбцию Sb, Sn, Bi проводят соляной кислотой. Через каждые 50–100 циклов сорбции-десорбции требуется обработка смолы раствором едкого натра – для удаления олова, неполно десорбирующегося соляной кислотой.

Извлечение ценных компонентов из растворов. Благодаря высокой селективности сорбентов в промышленности успешно реализован ряд процессов извлечения ценных компонентов из растворов и пульп (табл. 2).

Таблица 2

Технологические показатели некоторых ионообменных процессов, реализованных в гидрометаллургии

Извлекаемый компонент	Исходная среда (поток)	Исходная концентрация, мг/дм ³	Коэффициент концентрирования за одну операцию сорбция-десорбция	Тип сорбента
Золото	Раствор/пульпа цианистого выщелачивания	0,5–15	Более 1000	Анионит высокоосновный; Анионит среднеосновный*
Уран	Раствор подземного выщелачивания	25–200	500–700*	Анионит высокоосновный
Рений	Промывная серная кислота	0,2–40	Более 2000	Анионит слабоосновный

*С донасыщением сорбента десорбатом.

Благодаря высоким коэффициентам концентрирования, за одну операцию удается существенно снизить объем раствора, в котором находится ценный компонент и попутно отделить его от основной массы примесей.

Таким образом, ионный обмен является действенным инструментом в технологиях очистки вод и растворов от примесей, а также при концентрировании ценных компонентов растворов. Для ряда приложений ионный обмен является единственным технологически обоснованным способом достижения необходимого качества очистки вод или растворов солей.

Список литературы

1. Волков В. П. Сорбционные процессы действующих производств. М.: Руда и Металлы, 2014. 160 с.
2. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест.

УДК 504.062

КОНЦЕПЦИЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ МОБИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ОЧИСТКИ КИСЛЫХ РУДНИЧНЫХ ВОД И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ НИХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Б. Б. Зобнин, В. В. Кочетков

(Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия, zobninbb@mail.ru)

Работа направлена на создание мобильного технологического комплекса первичной очистки кислых рудничных вод (КРВ) до уровня, допускающего их сброс на рельеф. Переработка твердого осадка производится в стационарных условиях путем центробежного конвертирования с применением плазмотрона. Актуальность исследования заключается в том, что, минимизируя экологический риск для населения региона, оно обеспечивает вовлечение в переработку цветных и благородных металлов, а также редкоземельных элементов, решая задачу импортозамещения и расширения минерально-сырьевой базы РФ [1].

Проектируемый мобильный технологический комплекс может быть представлен как преобразователь ресурсов в вектор выпуска продукции. Продукцией является очищенная вода и выделенные осадки, содержащие тяжелые металлы и редкоземельные элементы.

Сформулированная проблема относится к слабо формализованным (soft problems, ill-defined problems). Для ее разрешения необходима постановка задачи выбора подходящих средств для достижения целей.

В задаче оптимального проектирования мобильного технологического комплекса должен быть выделен некоторый набор конструктивных и режимных параметров x_1, x_2, \dots, x_n , выбор которых и составляет решаемую задачу. Набор n чисел $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ может быть представлен точкой в n -мерном евклидовом пространстве E^n . Тогда условия и ограничения, накладываемые на возможные изменения конструктивных и режимных параметров, зададут некоторую область G в E^n , которой точка x должна принадлежать.

Помимо параметров, подлежащих выбору, существует комплекс факторов $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k$, характеризующих внешнюю составляющую, например, pH среды. Выбор комплекса факторов, характеризующих внешнюю среду, не тривиален. Наиболее трудными для анализа и поддержки принятия решений являются слабо структурированные уникальные ситуации, типичные для задач мониторинга и управления сложными технологическими комплексами, в которых факторы и зависимости между ними определены качественно, как правило, в лингвистическом виде. Предложена обобщенная архитектура программных систем для поддержки принятия решений в слабо структурированных ситуациях, которая объединяет принципы построения компьютерных систем имитационного моделирования и экспертных систем. В этой архитектуре обязательными подсистемами являются субъектно ориентированные подсистемы: извлечения предпочтений эксперта для настройки силы влияния факторов; объяснения и интерпретации результатов моделирования (прогнозов развития событий, выработки рекомендаций по управлению ситуацией).

Критерии, по которым сравниваются варианты проектируемого комплекса, представляются в виде числовой функции $\Phi(x) = \Phi(x_1, \dots, x_n)$ от n переменных, причем считается, что x лучше, если $\Phi(x) > \Phi(x^*)$. Варианты конструкций проектируемого комплекса могут характеризоваться различной чувствительностью критериев к факторам, характеризующим внешнюю среду. В общем случае управление процессом эксплуатации предполагает использование иерархии критери-

ев, включающей в себя на нижнем уровне оптимизацию функционирования, а на верхнем – технико-экономические показатели.

Таким образом, задача поиска наилучшего проектного решения состоит в определении такой точки вектора x^* , в которой функция Φ достигает максимума, т. е.

$$\Phi(x^*) = \sup \Phi(x), \quad x \in G \subseteq E^n. \quad (1)$$

Область G задается системой неравенств или равенств:

$$\begin{aligned} R_i(x_1, x_2, \dots, x_n) &\leq 0, \quad i = 1, \dots, m, \\ L_i(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0, \quad i = m + 1, \dots, m + p. \end{aligned} \quad (2)$$

Если критерий зависит от неконтролируемых факторов, то выбор параметров x не определяет однозначно величины Φ , и два разные проекта x и x^* могут быть при разных реализациях $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k$ оценены по-разному. Анализ системы отношений, характеризующих объект, позволяет определить пространственные и временные масштабы механизмов, инициирующих наблюдаемые явления, качественно пояснить вклад статистического элемента в описание процесса, а также выявить принципиальную неоднородность наблюдаемых временных рядов [2].

На верхнем иерархическом уровне решается задача выбора технологии очистки шахтных вод и извлечения из них металлосодержащего осадка. Критерием выбора технологии является величина эколого-экономического риска, обусловленного самоизливом шахтных вод. Степень риска R описывается функционалом F_R , связывающим вероятность (P) возникновения неблагоприятного события и тяжесть ущерба (U) от его проявления события [3]:

$$R = F_R\{U, P\} = \text{SUM}[G_i, F_{ri}(U_i, P_i)], \quad (3)$$

где i – виды неблагоприятных событий; G_i – весовые функции, учитывающие степень важности неблагоприятных событий.

Общий ущерб U определяется как сумма социальных (L), экономических (E) и экологических (Y) составляющих:

$$U = \{L, E, Y\} = \text{SUM}[F_{Li}(U_{Li}), F_{Ei}(U_{Ei}), F_{Yi}(U_{Yi})]. \quad (4)$$

Социальный ущерб связан с гибелью людей, потерей здоровья и ухудшением условий жизни. Экономический ущерб связан непосредственно с повреждением или утратой основных и оборотных фондов, материальными потерями населения, он также включает затраты на ограничение развития ЧС. Экологический ущерб связан с вредом, наносимым природной среде.

Для конкретной технологии очистки шахтных вод состояние мобильного технологического комплекса на нижнем иерархическом уровне характеризуется величиной удельных затрат на очистку 1 м^3 шахтной воды и извлечения из нее металлосодержащего осадка, которые рассчитывают по формуле:

$$S(x) = \sum_{r \in R} S_r(x_r) + \sum_{r \in R} \sum_{\omega \in \Omega} pr^{\omega} S_r^{\omega}(x_r, y_r^{\omega}), \quad (5)$$

где pr^{ω} – вероятность исхода ω ; $y^{\omega} = x^{\omega} - x$ – отклонения фактического режима от расчетного; $S_r(x_r)$ – расчетные затраты в r -м элементе системы.

Первое слагаемое в выражении (5) описывает приведенные затраты на очистку шахтной воды, определяемые структурой мобильного комплекса и типами используемого оборудования. Общие затраты в каждом элементе системы включают в себя затраты на приобретение оборудования; удельные эксплуатационные затраты. Увеличение первого слагаемого определяется, в частности, ростом тарифов на энергоносители.

Второе слагаемое в выражении (5) описывает изменения затрат в r -м элементе, вызванные отклонениями фактического режима по отношению к расчетному. Это слагаемое увеличивается при неадекватной реакции системы управления на изменение расходов шахтной воды и концентраций извлекаемых компонентов в воде. Очевидно, что для решения задачи необходимы два направления: стратегическое и тактическое. Первое реализуется с использованием переменных, которые не могут изменяться на протяжении определенного периода времени и требуют нахождения оптимального значения с использованием модели инвестиционного комплекса, обеспечивающего очистку шахтной воды новыми техническими средствами. Второе из направлений реализуется с использованием режимных параметров, которые можно менять в темпе с процессом, что требует определения оптимального распределения на множестве их допустимых значений.

В плане подготовки к реализации проекта решена задача управления природно-технологическим комплексом как конфликтно-управляемой системой, минимизирующей эколого-экономический риск, обусловленный самоизливом шахтных вод [4].

Мобильный технологический комплекс с позиции способов очистки шахтной воды описывается технологическим графом $A(J, F)$, являющимся совокупностью двух множеств: вершин J , «разделяющих» отдельные операции очистки шахтной воды, и дуг F , соответствующих альтернативным вариантам реализации технологических операций. Последовательность дуг определяется допустимым следованием технологических операций. Так как элементы множества F представляют собой упорядоченные пары, то граф является ориентированным (орграфом). Представление в виде орграфа обеспечивает наглядность и поддерживает объем данных, необходимый для оценки вариантов построения комплекса очистки шахтной воды.

Дуги графа $A(J, F)$ описывают «маршруты» очистки шахтной воды $F = (F_1, F_2, \dots, F_k)$, включающие в себя множество технологических операций, $O = (O_1, O_2, \dots, O_n)$ где O_1 – откачка насосами воды из шахты, O_2 – подача воды на мобильный комплекс, O_3 – формирование аэрозоля, поступающего в реактор; O_4 – диспергация аэрозоля; O_5 – формирование разряда, генерирующего активные частицы; O_6 – перевод ионов тяжелых металлов в нерастворимые карбонаты; O_7 – извлечение полезных компонентов в виде оксидов различных металлов, осажденных из водных растворов их солей.

Каждая из технологических операций (ТО) может выполняться различными способами. В качестве примера приведем варианты выполнения операций O_4 и O_5 . Так, для диспергации аэрозоля можно использовать: ультразвуковые (кавитационные) диспергаторы, плунжерные (высокого давления) и роторно-пульсационные. Возможны следующие виды разрядов: коронный, искровой, барьерный. При формировании ТО следует учесть, что высокие напряженности электрического поля в воде ($E \approx 10^5$ В/см и выше) возможно создавать только в импульсном режиме при длительности импульсов напряжения, подаваемого на погруженные в воду электроды, на время порядка микросекунд. При этом нагрев воды из-за джоулева тепла может быть незначителен даже при высокой электропроводности воды.

Таким образом, под маршрутом в графе будем понимать чередующуюся последовательность смежных вершин и ребер. Каждый маршрут характеризуется удельными затратами ресурсов на очистку воды. Последовательность технологических операций через соответствие множества операций O и множества конструктивных решений преобразуется в последовательность $M_i = (m_{i1}, m_{i2}, \dots, m_{ii})$ ТО, реализующих маршрут F_i . Каждый маршрут представляется направленной цепью дуг, включающей в себя в общем случае и переходы через ТО, не участвующие в данном маршруте. Некоторые вершины M_i могут расщепляться, образуя новые вершины с соответствующим расщеплением окрестностей $I(m_i)$ на $I(m_{i1}), \dots, I(m_{ik}), O(m_{i1}), \dots, O(m_{ik})$ что реализует введение в технологический комплекс нескольких модификаций ТО. Например, компрессор может быть реализован с использованием различных клапанов или в бесклапанном исполнении. В результате увеличивается число вершин технологического графа. Множество вновь вводимых вершин обозначим ΔM . Каждая дуга $f = (m_p, m_j)$ взвешивается характеристиками эффективности соответствующей ТО.

Эффективность каждой технологической операции характеризуется величинами относительных потерь в натуральном и денежном выражении. Каждой дуге приписываются веса, соответствующие затратам на выполнение данной операции конкретным способом, производительность этой операции и энергетические потери, т. е. каждая дуга характеризует несколько типов связей между вершинами.

Маршруты отличаются друг от друга наличием или отсутствием определенных технологических операций, способами выполнения этих операций, возможностями контроля состояния процесса, соответствующими затратами и эффективностью. Так, например, использование компрессора с частотно-регулируемым приводом позволяет контролировать объемы потребляемого и используемого в технологическом цикле воздуха.

Для проектирования мобильного технологического комплекса разработана архитектура web-ориентированной информационной системы (WIS), которая интегрирует математические, семантические методы, инструментальные средства, базы знаний и данных, а также геоинформационную систему (рис.).

Таким образом, предложенная концепция позволяет формализовать задачу проектирования мобильного комплекса очистки кислых рудничных вод и извлечения из них тяжелых металлов на верхнем и нижнем иерархических уровнях и найти решения, минимизирующие эколого-экономический риск [4].

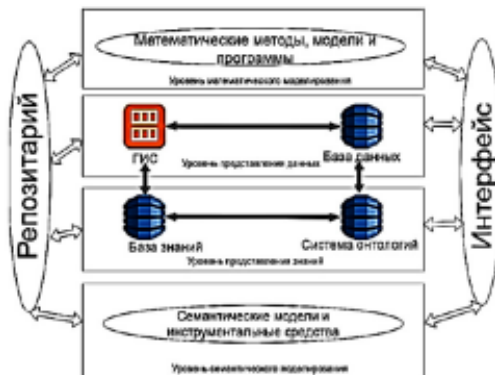


Рис. Архитектура web-ориентированной информационной системы

Список литературы

1. Зобнин Б. Б., Сурин А. А. Информационная поддержка выбора технологии переработки шахтных вод // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 493–496.
2. Зобнин Б. Б. Подходы к прогнозированию процессов в природных и природно-технологических комплексах // Вероятностные конструкции и их приложения: сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ, 1998. С. 135–141.
3. Музгалецкий А. А., Карлин Л. Н. Экологические риски: теория и практика. СПб.: РГГМУ, ВВМ, 2011. 448 с.
4. Зобнин Б. Б., Морина С. И. Об одной задаче управления с ограничением на число переключений // Известия РАН. Теория и системы управления. 2000. № 2. С. 72–77.

УДК 338.2

ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА В УСЛОВИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ЭКОНОМИКИ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА

О. А. Романова, Д. В. Сиротин

(Институт экономики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, econ@uran.ru; sirotind.umk@mail.ru)

Все более очевидная бесперспективность развития мировой экономики на базе линейной экономики предопределила поиск новой модели экономического развития, в рамках которой стало бы возможным снижение экологического следа промышленного производства за счет сокращения потребления сырья и минимизации образования отходов. Основой такой модели является концепция экономики замкнутого цикла, так называемой циркулярной экономики [1]. Хотя сегодня такая концепция еще только формируется, ряд стран (например, Южная Корея, страны ЕС и т. д.) выработали план действий по развитию экономики замкнутого цикла, предусматривающий последовательные решения, стимулирующие переход этих стран к такой экономике.

К стратегическим направлениям развития экономики замкнутого цикла относится снижение потребления сырья при минимуме получения отходов, использование продукции в течение длительного времени, многократное использование материалов, масштабный рециклинг и т. д. Переход к экономике замкнутого цикла (циркулярной экономике, доля которой в мировой экономике составляет менее 10%) является процессом достаточно длительным. Но эта проблема все более актуализируется в развивающихся странах, включая Россию, для которых характерен возрастающий объем отходов производства, не утилизируемых в местах их образования. В этом отношении особо сложная ситуация складывается в индустриальных регионах России, в том числе в Уральском федеральном округе (УрФО), где, несмотря на возрастающее внимание к переработке техногенных отходов, остается сложной экологическая ситуация, возрастают земельные территории, используемые под складирование отходов производства.

В структуре отходов обрабатывающих производств в Свердловской области, одной из наиболее промышленно развитых территорий России, доля отходов производства черных и цветных металлов составляет около 90%. Но металлургия остается одной из важнейших отраслей, стратегическое развитие которой связано с выпуском высококачественной металлопродукции, удовлетворяющей возрастающие требования потребителей с позиции кастомизации производства, развития сервисного обслуживания, смягчения ценовой политики.

К важным задачам развития металлургии сегодня относится выполнение условий для возможности выпуска высококачественной металлопродукции, соответствующей заявленным характеристикам, малыми партиями, а также значительного сокращения доли брака, развития сервисного обслуживания, смягчения ценовой политики. По оценкам экспертов, реализация перечисленных условий приведет к увеличению внутреннего спроса на отечественную металлопродукцию к 2030 г. на 295% к уровню 2017 г. [2].

Ключевую роль в качественном развитии отечественной металлургии играет возрождение спецметаллургии, технологический и ресурсный потенциал которой формируется на базе ферросплавного комплекса. Производство российских ферросплавов в 2018 г. оценивалось почти в 2,4 млн т, из которых чуть менее половины приходится на УрФО (табл. 1).

Таблица 1

Производство основных видов продукции в натуральном выражении в 2018 г., тонн

Вид продукции	Россия		Уральский федеральный округ (УрФО)		Доля УрФО в РФ, %	
	2017	2018	2017	2018	2017	2018
Ферросплавы	2 118 800	2 392 000	1 159 600	1 105 700	54,7	46,2
в том числе:						
Ферросилиций	840 351,7	928 797	203 056	233 726	24,2	25,2
Силикокальций	77	169	77	169	100	100
Силикомарганец	44 917	43 334	н/д	н/д	н/д	н/д
Ферромолибден	5 046	3 066	н/д	1	н/д	< 1
Феррованадий	12 593,3	11 383	141	212	1,1	1,9
Пятиокись ванадия	56 916	53 737	45 402	42 290	79,8	78,7
Ферротитан	10 200	9 000	10 200	8 000	100	88,9
Ферробор	118	5	118	5	100	100
Феррохром	434 451,5	332 261	357 595	250 851	82,3	75,5
Ферросиликохром	80 897,6	89 997	80 898	89 997	100	100
Ферросиликомарганец	286 900	305 100	286 900	305 100	100	100
Ферромарганец	252 600	280 900	103 900	127 200	41,1	45,3
Ферросплавы и лигатуры прочие	70 200	306 100	58 600	35 600	83,5	11,6

Источник: Производство основных видов продукции в натуральном выражении с 2017 г. (в соответствии с ОКПД2) / Федеральная служба государственной статистики. Управление статистики предприятий [Электронный источник]: <https://fedstat.ru/indicator/58636> (дата обращения 20.03.2020).

Как видно из данных таблицы 1, в 2018 г. в РФ окончательно прекратилось производство феррониобия (1 т в 2017 г.). Выпуск ферробора за этот период сократился со 118 до 5 т.

Один из мощнейших ферросплавных комплексов РФ расположен на Урале, заводы которого обеспечивают 25% производимого в стране ферросилиция, 89% ферротитана, 45% ферромарганца. В регионе сосредоточено все производство силикокальция, ферробора, ферросиликохрома и ферросиликомарганца. Крупный ферросплавный комплекс России, сформированный в Свердловской области, на сегодняшний день производит весь отечественный титан и ферробор. Доля Свердловской области в структуре отгруженной продукции ферросплавных производств РФ (283,61 млрд руб.) составляет 10%. Объем производимых в Свердловской области ферросплавов за последний отчетный год сократился на 10,7%, составив в 2018 г. 350,3 тыс. т. В структуре ферросплавного производства Среднего Урала положительная динамика отмечена только по ферросиликохрому (табл. 2).

Индекс изменения объемов производства основных ферросплавов в Свердловской области

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

Источник: Свердловская область: производство основных видов продукции за 2018 год: Статистический сборник / Управление Федеральной службы государственной статистики по Свердловской области и Курганской области. Екатеринбург, 2019. 58 с.

Сырьевой базой промышленности Урала являются минеральные и техногенные ресурсы комплексного состава. В регионе сосредоточены мощности по переработке сырья обоих типов. Здесь размещено единственное в стране производство титана (ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА»), на базе которого сформирована особая экономическая зона (ОЭЗ) «Титановая долина». Основным производителем кремнистых ферросплавов региона является ОАО «Серовский завод ферросплавов», номенклатура готовой продукции которого включает ферросилиций, ферросиликохром и феррохром.

В 2005 г. в рамках группы компаний MIDURAL GROUP была создана управляющая компания, основными резидентами которой являются ОАО «Ключевский завод ферросплавов» (КЗФ), ООО «Ключевская обогатительная фабрика» (КОФ) и АО «Русский хром 1915». КЗФ специализируется на выпуске металлических порошков, ферросплавов и лигатур, содержащих молибден, бор, титан, хром, ванадий, марганец и др. Работа обогатительной фабрики (КОФ) ориентирована на производство огнеупоров из шлаковых отвалов КЗФ. Объемы накопленных отходов КОФ II и III классов опасности на конец 2018 г. оценены в 46,7 и 53,6 тыс. т соответственно. «Русский хром 1915» является производителем хромовых соединений для нужд химической и металлургической промышленности. В 2018 г. на предприятии зафиксировано 39,4 тыс. т отходов хромового производства III класса опасности, что повысило уровень накопленных техногенных образований до 7731,5 тыс. т. Предприятие активно развивает природоохранную деятельность. На реализацию природоохранных мероприятий завода «Русский Хром 1915» в 2019–2020 гг. Midural Group инвестировало около 200 млн руб.

Отходы производства черных и цветных металлов формируют 85% техногенных образований обрабатывающих производств Свердловской области. В структуре накопленных отходов производства и потребления в регионе доля отходов металлургических производств, по данным на конец 2018 г., составляла 2,8% (табл. 3).

На территории Свердловской области с 2015 г. наблюдалось сокращение объемов образования отходов металлургических производств с 9,5 до 7,5 млн т к 2018 г., в числе которых отходы IV класса опасности оценены на уровне 2,8 млн т (37,3%), что почти в два раза меньше чем в 2015 г. (5,3 млн т) [3]. Основной причиной снижения объемов образования металлургических отходов, в том числе IV класса, является их частичная переработка. В первую очередь это шлаки ферросплавного производства, шлаки производства стали, меди и медных концентратов, кокса и др. Предприятиями, перерабатывающими отходы производства, были получены экспертные заключения о соответствии полученной продукции государственным санитарно-эпидемиологическим стандартам и правилам, а также разработаны необходимые технические условия.

Это позволяет считать вовлечение в производство техногенных отходов ферросплавного производства достаточно перспективным направлением развития. Такие отходы выступают в качестве нового источника сырьевых ресурсов, позволяющих, кроме того, снизить нагрузку на окружающую среду, высвободить занимаемые техногенными отвалами площади и получить дополнительную прибыль от переработки и реализации продукции. Таким образом, данное направление

технологического развития не только расширяет сырьевую базу, но и является первым шагом в направлении формирования экономики замкнутого цикла (циркулярной экономики).

Таблица 3

Отходы производства и потребления в Свердловской области

Год	Образовано		Утилизировано, обезврежено		Наличие отходов на конец года	
	количество (тыс. т)	%	количество (тыс. т)	%	количество (тыс. т)	%
Отходы производства и потребления, всего						
2013	194 171	100	83 021	100	8 880 320	100
2014	185 195	100	84 190	100	8 986 631	100
2015	179 463	100	83 730	100	9 065 111	100
2016	176 959	100	79 369	100	9 125 178	100
2017	166 910	100	69 653	100	9 125 757	100
2018	154 920	100	62 203	100	9 164 664	100
в том числе:						
Отходы добычи полезных ископаемых						
2013	167 979	86,5	62 331	75,1	8 222 890	92,6
2014	160 309	86,6	65 534	77,8	8 343 586	92,8
2015	155 120	86,4	65 484	78,2	8 416 651	92,8
2016	156 733	88,6	66 254	83,5	8 461 038	92,7
2017	147 536	88,4	59 299	85,1	8 462 554	92,7
2018	135 949	87,8	53 022	85,2	8 508 178	92,8
Отходы металлургических производств						
2013*	5875	3	8139	9,8	118 111	1,3
2014	9165	4,9	8992	10,7	264 704	2,9
2015	9520	5,3	9992	11,9	264 004	2,9
2016	8060	4,6	7766	9,8	262 408	2,9
2017	7577	4,5	5306	7,6	256 786	2,8
2018	7509	4,8	4652	7,5	258 640	2,8

Источник: Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Свердловской области в 2018 году».

* Приводятся сведения по объему образования, утилизации и наличию на конец года только металлургических шлаков.

Затраты предприятий горно-металлургического комплекса Свердловской области на природоохранные мероприятия в 2018 г. в целом составили 832,4 млн руб., что позволило сократить объемы выбросов в атмосферу на 6,1 тыс. т. Объемы образовавшихся за этот период отходов металлургических производств, включающих шлаки металлургических переделов, пыли, окалину, горелый формовочный песок, составили 7,5 млн т (4,8% от общего объема отходов производства и потребления по Свердловской области). Из них 0,43 млн т пришлось на АО «Серовский завод ферросплавов» (СЗФ). Реализуемые в 2018 г. ферросплавными заводами Свердловской области природоохранные мероприятия учитывали прежде всего строительство и ремонт газоочистных установок от печей и узлов смешения. Затраты СЗФ на эти цели в 2018 г. оценены в 64,984 млн руб.

Улучшению экологической ситуации может способствовать внедрение таких технологий, как рециклинг доменного газа, применение пылеугольного топлива, переориентация на использование рудно-угольных брикетов как в доменном, так и в сталеплавильном производстве. Развитие этих направлений позволит сократить объемы вредных выбросов в атмосферу в среднем на 60%, снизить себестоимость производимой металлопродукции более чем на 25%. При этом углеродный след от деятельности предприятий черной металлургии должен сократиться в 2–3 раза [4].

Важной проблемой остается низкий уровень извлечения из отходов полезных элементов. Сложность и высокая стоимость технологий извлечения не позволяют говорить об экономической целесообразности полноценной замены традиционного сырья техногенным. Тем не менее на сегодняшний день появилась возможность комбинированного применения в качестве техногенного сырья некоторых видов отходов. Так, например, показало свою эффективность исполь-

зование металлооксидных отходов производства крупнотоннажных марганец- и хромсодержащих ферросплавов в условиях ферросплавных производств Грузии и Турции [5].

Институтом металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН) реализуется проект по оценке в рамках отечественного ферросплавного комплекса возможностей вовлечения в производственный процесс накапливаемых ферросплавных шлаков, пылей и шламов [6]. Исследования в этом направлении требуют развития методического аппарата оценки эколого-экономической целесообразности вовлечения в производство отходов ферросплавного производства с учетом стратегической гибкости принимаемых технологических решений [7]. Первые шаги в развитии данного подхода были сделаны Институтом металлургии и Институтом экономики УрО РАН. Результаты совместных исследований подтверждают целесообразность использования в этих целях методологии реальных опционов с применением модели Блэка – Шоулза.

Разработка методической платформы оценки возможностей и эколого-экономической эффективности вовлечения в производственный процесс накапливаемых техногенных отходов является одним из важных направлений, учитываемых в рамках развития концепции экономики замкнутого цикла. Такой подход будет способствовать обеспечению условий сокращения экологического следа промышленных производств.

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

Список литературы

1. Романова О. А. Инновационная политика как фактор формирования циркулярной экономики // Актуальные проблемы экономики и управления: сб. трудов Седьмой всероссийской науч.-практ. конф. М., 2019. С. 127–131.
2. Пронин В. К сотрудничеству приглашают поставщики и потребители // Металлы Евразии. 2018. №4. С. 17–18.
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Свердловской области в 2018 году».
4. Рогинко С. А., Шевелев Л. Н. Парижское соглашение и российская металлургия: время снижать риски и стимулировать энергосбережение // Сталь. 2018. № 12. С. 61–66.
5. Джандиери Г. В. Диагностика эффективности и оптимизация организационно-экономической системы рециклинга черных металлов // Черные металлы. 2020. № 1. С. 56–62.
6. Жучков В. И., Сычев А. В., Заякин О. В., Леонтьев Л. И. Использование техногенных отходов ферросплавного производства // Сб. трудов конф. «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 96–99.
7. Romanova O. A., Sirotnin 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.

УДК 628.386

ПЕРЕРАБОТКА СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТИТАНА, СОДЕРЖАЩИХ TiF_3 , HF и HCl

*Н. А. Быковский, Н. С. Шулаев, И. В. Овсянникова, Т. З. Забиров
(ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
г. Стерлитамак, Башкортостан, Россия, nbikovsky@list.ru)*

Утилизация отходов электрохимическими методами является одним из перспективных направлений решения экологических проблем, в частности извлечение металлов из стоков производств, очистка нефтезагрязненных грунтов.

Титан и его сплавы являются востребованными благодаря конструктивным свойствам и относительно высоким отношением прочности к плотности и температурам плавления. Все это определяет применение титана в авиации, ракетостроении, машиностроении, судостроении, химическом машиностроении, медицине и т. п.

Изготовлению изделий из титана, в частности нанесению на его поверхность модифицирующих покрытий, препятствует прочная оксидная пленка. Удаление этой пленки производится различными методами. Широкое распространение получил метод обработки поверхности титана кислотами. Одним из наиболее применяемых растворов для травления титана является смесь плавиковой и соляной кислот. В результате травления титана этим раствором образуется отработанный кислый травильный раствор (ОКТР), содержащий в своем составе фторид титана, плавиковую и соляную кислоты. Этот раствор токсичен и перед утилизацией должен подвергаться или многократному разбавлению, или переработке. Существующие методы переработки ОКТР приводят к получению осадков гидроксида титана и веществ, содержащих фториды. В результате возникает вторичная проблема утилизации этих осадков [1–8].

В представленной работе приведены результаты исследований по переработке ОКТР с получением гидроксида титана и смеси кислот, пригодных для приготовления травильного раствора, используемого в производстве изделий из титана.

Исследовали переработку ОКТР, полученного в процессе травления титана смесью плавиковой и соляной кислот. ОКТР содержал 21,9 г/дм³ фторида титана, 1,7 плавиковой кислоты и 6,2 г/дм³ соляной кислоты.

Процесс переработки состоял из ряда операций. Первоначально ОКТР обрабатывали гидроксидом натрия, а затем осадок гидроксида титана подвергали фильтрации. Осадок гидроксида титана сушили и прокаливали. В исследованиях [9] было показано, что переработка солей в мембранных электролизерах позволяет не только извлекать их из растворов, но и получать кислоты и щелочи необходимой концентрации [9]. Фильтрат, содержащий фториды и хлориды натрия, подвергали электрохимической переработке в мембранном электролизере, приведенном на рисунке.

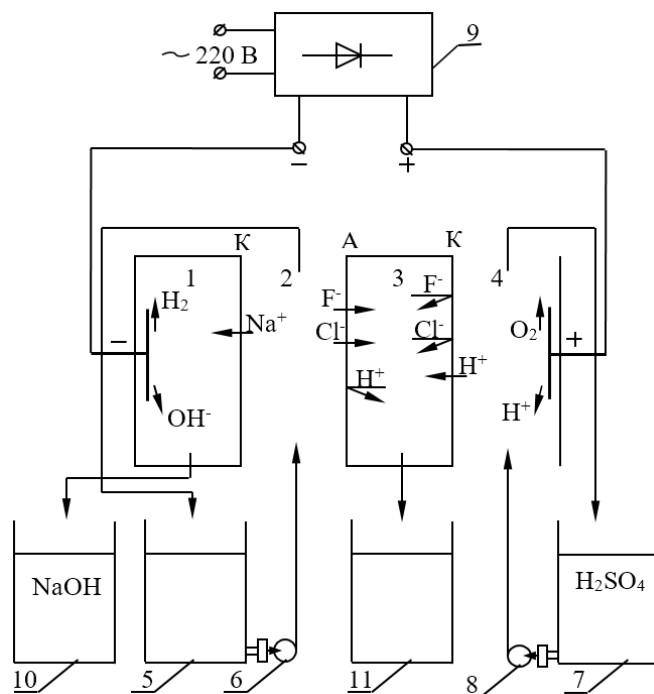


Рис. Схема экспериментальной установки:

1, 2, 3, 4 – камеры электролизера; 5 – емкость с фильтратом; 6, 8 – насосы; 7 – емкость с серной кислотой; 9 – источник постоянного тока; 10 – емкость со щелочью; 11 – емкость с плавиковой и соляной кислотами

Электролизер состоял из четырех камер – катодной 1, анодной 4 и двух средних 2, 3. Для разделения камер применяли катионообменную (К) и анионообменную (А) мембраны марки МК-40 и МА-40 соответственно. Электродные камеры выполнены в виде углублений величиной 5 мм в пластинах из оргстекла. Средние камеры изготовлены в виде рамок из поливинилхлоридной пластины толщиной 2 мм. В качестве электродов использовали пластины из титана, покрытые окисью рутения. Всю конструкцию шпильками стягивали в единый пакет. Для предотвращения контакта между ионообменными мембранами в камеры помещали сетку просечную растянутую

из каландрированного винипласта. Рабочая поверхность каждой ионообменной мембраны составляла 30 см².

Через среднюю камеру 2 электролизера прокачивали исследуемый раствор, содержащий фторид и хлорид натрия. Под действием электрического поля ионы натрия переходили в катодную камеру 1 аппарата. В камере 1 на катоде происходит разложение молекул воды с выделением водорода и образованием ионов гидроксидов. В результате в катодной камере концентрируется раствор щелочи. Катодная камера непроточная, и накапливающаяся в ней щелочь собирается в емкости 10. Ионы фтора и хлора мигрируют через анионообменную мембрану в камеру 3. Дальнейшему дрейфу их к аноду препятствует катионообменная мембрана. Через анодную камеру 4 прокачивается 0,1 н раствор серной кислоты. При этом на аноде происходит разложение молекул воды с выделением кислорода и образованием ионов водорода, которые переходят в камеру 3 электролизера. В этой камере происходит концентрирование плавиковой и соляной кислот, которые собираются в емкости 5. Для обеспечения необходимой электропроводности раствора в начальный момент времени в катодную камеру 1 помещали 0,1 н раствор гидроксида натрия, а камеру 3 электролизера заполняли 0,1 н раствором соляной кислоты. Для подачи напряжения использован источник постоянного тока, позволяющий обеспечивать необходимую токовую нагрузку. С интервалом 30 минут растворы собирали в емкостях 10 и 11, затем проводили определение концентрации щелочи, соляной и плавиковой кислот.

Для исследования процесса извлечения титана из ОКТР его обработкой щелочью к пробам, содержащим по 50 см³ ОКТР, добавляли гидроксид натрия. После образования осадка Ti(OH)₄ его отфильтровывали, сушили и прокачивали при температуре 900 °С в течение 1 часа. При этом Ti(OH)₄ переходил в TiO₂. Предельное количество TiO₂ составило 16,7 г/дм³. В фильтрате определяли значение показателя рН. Степени извлечения титана из ОКТР при обработке его щелочью от показателя рН фильтрата представлены в таблице 1.

Таблица 1

Степени извлечения титана из ОКТР от рН фильтрата

рН	3,75	5,5	6,45	7,2	7,6	7,8	9,4	9,85	10,6	12,8
Масса TiO ₂ , г	0,724	0,765	0,799	0,815	0,830	0,835	0,836	0,835	0,834	0,837
Степень извлечения, %	86,7	91,6	95,7	97,6	99,4	100	100	100	99,9	100

Увеличение показателя рН фильтрата после выделения Ti(OH)₄ до значения, равного 7,6, приводит к росту степени извлечения титана из ОКТР. При рН фильтрата более чем 7,6 степень извлечения титана из ОКТР достигает величины 100%. Оптимальное значение рН фильтрата после обработки ОКТР NaOH находится в пределах 7,6–7,8.

Процесс электрохимической переработки фильтрата, полученного из ОКТР после его обработки щелочью, исследовали при плотностях тока 200, 400, 600 и 800 А/м², что соответствовало токовой нагрузке на электролизере 0,6, 1,2, 1,8 и 2,4 А. Обработку фильтрата в электролизере проводили до достижения предельного значения концентрации растворов NaOH и смеси HF и HCl. Максимальное содержание NaOH, HF и HCl в растворах, создаваемых в катодной 1 и 3 камерах электролизера, соответственно, представлено в таблице 2.

Таблица 2

Содержание NaOH, HF и HCl в растворах, в катодной 1 и 3 камерах электролизера

Плотность тока, А/м ²	Концентрация, г/дм ³		
	NaOH	HF	HCl
200	125	47,6	44,5
400	269	59,1	51,0
600	332	63,4	57,3
800	374	66,5	63,4

Концентрации NaOH в растворе катодной камеры электролизера и кислот (HF и HCl) в камере 3 определяются плотностью тока. Так, при плотности тока 200 А/м² концентрация NaOH в катодной камере достигает величины 125 г/дм³, а концентрации HF и HCl в камере 3 электроли-

зера достигают значений 47,6 и 44,5 г/дм³ соответственно. Увеличение плотности тока до 800 А/м² приводит к росту концентрации NaOH в катодной камере до значения 374 г/дм³, а концентраций HF и HCl в камере 3 электролизера до значений 66,5 и 63,4 г/дм³ соответственно. Увеличение плотности тока более 800 А/м² уменьшает время обработки, но приводит к значительному увеличению температуры растворов и дополнительному расходу энергии.

Образующийся при обработке ОКТР гидроксидом натрия гидроксид титана предложено использовать в качестве наполнителя в лакокрасочной промышленности. Получаемая при электрохимической переработке фильтрата смесь кислот может применяться для приготовления растворов травления титана, а гидроксид натрия – для последующей обработки ОКТР.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24041.

Список литературы

1. Усова В. В., Плотникова Т. П., Кушакевич С. А. Травление титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1984. С. 127.
2. Шариков Л. П. Охрана окружающей среды. Справочник. Л.: Судостроение, 1978. 560 с.
3. Пат. РФ 2176288. Способ утилизации и обезвреживания отходов травления титанового производства / Трубин А. Н., Гриль Г. И. Заявл. 06.03.2000. Оpubл. 27.11.2001.
4. Пат. США 4943419. Process for recovering alkali metal titanium fluoride salts from titanium pickle acid baths / Joseph A. Megy. Заявл. 30.03.1989. Оpubл. 24.07.1990.
5. Пат. РФ 2289638. Способ регенерации отработанных травильных кислых растворов, образующихся при обработке титановых сплавов / Трубин А. Н., Гиль Г. И. Заявл. 18.07.2005. Оpubл. 20.12.2006.
6. Пат. РФ 2596564. Способ регенерации отработанных кислых травильных растворов, образующихся при обработке изделий из титана / Быковский Н. А., Низов В. А., Фанакова Н. Н. Заявл. 13.04.2015. Оpubл. 10.09.2016. Бюл № 25.
7. Быковский Н. А., Забиров Т. З., Овсянникова И. В. и др. Оценка токсичности травильных растворов, содержащих HF, HCl, до и после нейтрализации с использованием метода фитотестирования // Самарский научный вестник. 2017. Т. 6. № 2 (19). С. 24–27.
8. Шулаев Н. С., Пряничникова В. В., Кадыров Р. Р. и др. Воздействие электрического тока на почвы, загрязненные нефтепродуктами // Бутлеровские сообщения. 2020. Т. 61. № 2. С. 132–138.
9. Быковский Н. А., Пучкова Л. Н., Фанакова Н. Н. Электрохимическая переработка дистиллерной жидкости аммиачно-содового производства // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 43. № 7. С. 122–126.

УДК 665.6

РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕШЛАМОВ

*Р. И. Саитов¹, Р. Г. Абдеев¹, Е. Р. Хафзетдинов¹, А. Р. Хабаева¹, А. Ф. Хасанова²
(1 – Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия, saitovri@mail.ru;
2 – Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
г. Уфа, Россия, khasanova.ai@yandex.ru)*

В нефтяной промышленности России ежегодно образуется до 25 млн кубометров твердых и жидких отходов, а ликвидируется около 10% шламовых амбаров. Нефтедержащие отходы загрязняют поверхностные и подземные воды, почвенный и растительный покровы, атмосферный воздух. Негативное влияние на биосферу отходов, образующихся при добыче, транспортировке, переработке, хранении углеводородного сырья, ежегодно усиливается.

Применяемые в настоящее время наиболее распространенные способы переработки нефтешламов: термические (получение битуминозных остатков путем сжигания) [1], физические (перемешивание и физическое разделение нефтешламов фильтрацией, отстаиванием, центрифугированием) [2], физико-химические (применение реагентов, изменяющих физико-химические

свойства, с последующим разделением), химические (экстрагирование, отверждение с применением добавок, обработка гидрофобными реагентами) [3], биологические (микробиологическое и биотермическое разложение, с применением специальных углеводородокисляющих бактерий) [4] – при малоэффективности и дороговизне имеют целый ряд других недостатков, основными из которых являются сжигание «полезных» углеводородов, образование в больших объемах углекислого газа и других токсичных газов, низкая производительность, невозможность использования при низких температурах, неприменимость для трудно расслаиваемых высоковязких нефтешламов.

Кроме того, они не могут использоваться в условиях нефтеперерабатывающих заводов, которые являются одним из источников нефтешламов, переработка которых в технологическом потоке нефтепереработки, т. е. «на месте», могла бы существенно снизить объемы образующихся отходов. Для снижения указанных недостатков применяют комплексные схемы переработки нефтешламов, комбинируя разные методы, исходя из особенностей их состава и свойств.

В связи с изложенным, актуальным является разработка принципиально новой, энергоресурсоэффективной технологии экологически безопасной переработки нефтешламов.

В настоящее время одной из перспективных технологий в нефтедобывающей и перерабатывающей отраслях считается сверхвысокочастотная обработка углеводородных соединений для разделения устойчивых эмульсий при первичной переработке нефти, утилизации буровых нефтешламовых отходов и отходов нефтехимического производства [5]. При этом разделение фаз эмульсии происходит в основном за счет нагрева. Например, приводятся [6] следующие сведения: вследствие диэлектрических потерь в среде энергия электромагнитных волн преобразуется в тепловую энергию, в результате происходит повышение температуры, уменьшение вязкости жидкости. Компания Imperial Petroleum Recovery Corp. (США, г. Стаффорд) успешно применила микроволновую сепарацию для переработки трудно разрушаемых устойчивых эмульсионных нефтешламов. Эмульсионный нефтешлам поступает на установку при температуре 26–65 °С, подвергается обработке микроволнами для создания различий в поверхностном натяжении и вязкости фаз, вследствие чего ускоряется последующее разделение эмульсии на фазы центрифугированием и отстаиванием. Степень извлечения нефти на этой установке составляет около 98%. Увеличение производительности установки достигнуто параллельным размещением нескольких модулей.

Необходимо отметить, что в предлагаемых вариантах в конечном итоге используется тепловое воздействие, что, с учетом потерь при передаче электроэнергии, коэффициентов полезного действия трансформатора, СВЧ-генератора и передающей линии (антенно-фидерных устройств) и потерь при обратном преобразовании СВЧ-энергии в тепловую, не позволяет говорить об энергоэффективности. Проведенный патентный поиск [7–9] также показал, что СВЧ-энергию используют для переработки нефтешламов путем нагрева.

Целью работы является разработка энергоресурсоэффективной низкотемпературной технологии экологически безопасной СВЧ-переработки нефтешламовых отходов.

Ранее нами были проведены теоретические и экспериментальные исследования по определению оптимальных параметров СВЧ-воздействия на нефтешламы, результаты которых показали возможность промышленной реализации такой технологии [10]. При этом практически снимается ограничение на минимальное время СВЧ-воздействия на нефтешламы, которое в зависимости от мощности излучения составляет от нескольких наносекунд до нескольких миллисекунд, что практически исключает нагрев обрабатываемой среды. Кроме того, при низкотемпературной обработке, когда эффективное время воздействия может составлять наносекунды, практически снимается ограничение на скорость потока нефтешлама. При этом необходимо обеспечить кратковременное попадание всех глобул водонефтяной эмульсии в зоны СВЧ-излучения.

Для проверки полученных результатов для поточной обработки разработана экспериментальная установка (рис. 1), содержащая СВЧ-генераторы с антенно-фидерными устройствами 1, соединенные с трубопроводом 2 с турбулизаторами 3 внутри. Устройство врезается в существующий технологический поток, длина трубопровода и количество генераторов определяется скоростью потока.

Установка работает следующим образом. Поток нефтешламов или нефти поступает в трубопровод 2, из которого его направляют на сепаратор или в разделительный объем. При прохождении через трубопровод поток приобретает турбулентность за счет турбулизаторов 3 и обрабатывается СВЧ-волнами, при этом происходит разрушение глобул водонефтяных эмульсий.

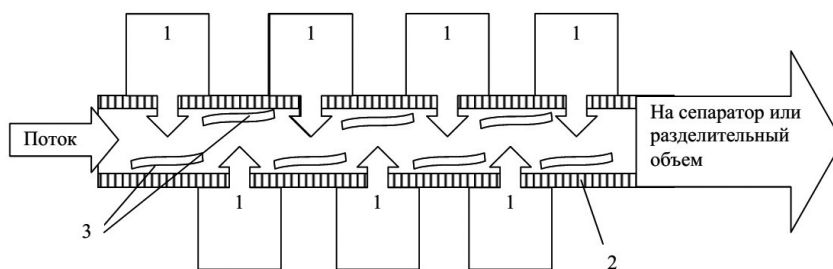


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

В данной установке предусмотрена возможность исследования проблем, связанных с низкой глубиной проникновения СВЧ-волны из-за выбранного по результатам предыдущих исследований диапазона частот, в частности, применены несколько СВЧ-генераторов и турбулизаторы. Была проведена оценка эффективности различных турбулизаторов, по результатам которой выявлено, что наиболее эффективным является турбулизатор в форме шнека в центре трубы. Дополнительно установлено устройство (на рис. 1 не показано), позволяющее противопоточно или поточно вращать шнек, что позволяет регулировать попадание максимального количества глобул в зону облучения. На рисунке 2 показана 3D-модель трубы с шнековым турбулизатором и генераторами. Эксперименты на разработанной установке позволят определить возможные границы применения низкотемпературной технологии и исходные данные для инженерных расчетов при проектировании промышленных установок.

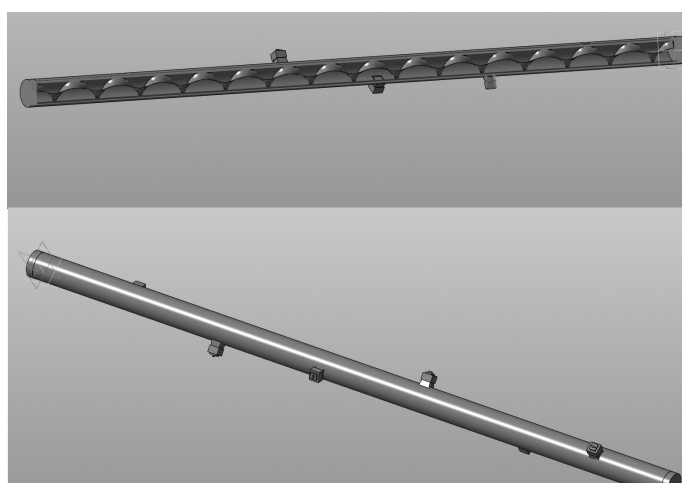


Рис. 2. Труба с шнековым турбулизатором

Низкотемпературное разделение эмульсии позволит устранить такие недостатки существующих методов, как сжигание «полезных» углеводородов, образование в больших объемах углекислого газа и других токсичных газов, низкая производительность, невозможность использования при низких температурах, неприменимость для трудно расслаиваемых высоковязких нефтешламов. Кроме того, данная технология и техника могут использоваться в технологическом потоке нефтеперерабатывающих заводов, что существенно снизит объемы образующихся отходов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24178.

Список литературы

1. Черняховский Э. Р., Шкидченко А. Н., Юматова О. А., Чушкина З. Ю. Применение различных технологий при ликвидации последствий аварийных разливов нефти, нефтепродуктов и продуктов переработки нефтесодержащих отходов // Защита населения и территории от чрезвычайных ситуаций. 2003. № 2. С. 12–13.
2. Бакастова Н. В. Решение проблем по переработке нефтешламов методом центробежной сепарации // Нефтяное хозяйство. 2005. № 3. С. 36–37.
3. Ларионов К. С., Меркулов В. В., Холкин Е. Г. Уточнение рецептуры обезвреживания нефтесодержащих отходов методом реагентного капсулирования // Омский научный вестник. 2015. № 144. С. 269–273.

4. Соловьянов А. А. Переработка нефтешламов с использованием химических и биологических методов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2012. № 5. С. 30–39.
5. Цао Бо. Исследование воздействия микроволнового излучения на свойства высоковязких нефтей с целью повышения эффективности их транспортировки: дис. ... канд. техн. наук. М., 2017. 124 с.
6. Микроволновая сепарация для переработки трудноразрушаемых устойчивых эмульсионных нефтешламов компании Imperial Petroleum Recovery // Exxon Mobil Research and Engineering Hydro carbon Processing. 2000. V. 79. № 1. P. 138.
7. Пат. РФ 106130. Устройство для разделения эмульсий полем СВЧ / Чайков Л. Л., Кривохижа С. В., Лаптева Е. С. и др. Заявл. 17.03.2010. Оpubл. 10.07.2011.
8. Пат. US 156961. Apparatus and process for upgrading crude oil using microwave radiation / Kambiz A. Заявл. 27.06.2008. Оpubл. 30.12.2009.
9. Пат. EP 1977806. Method for the microwave treatment of water-in-oil emulsions / Henry H. Kartchner. Заявл. 07.03.2007.
10. Сайтов Р. И., Абдеев Р. Г., Фатыхов М. А., Абдеев Э. Р., Хасанова А. Ф. Разработка энергоресурсоэффективной техники и технологии экологически безопасной СВЧ-переработки нефтешламов // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 247–249.

УДК 541.13+11

ГАЗОГЕНЕРАТОРНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

Н. М. Барбин¹, А. М. Кобелев¹, Д. И. Терентьев¹, С. Г. Алексеев²

(1 – Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия, NМVarbin@mail.ru;

2 – Уральский научно-исследовательский институт ВДПО, г. Екатеринбург, Россия)

Около 10% доли в мировом производстве энергии занимают атомные электростанции, которые вносят свою долю в борьбу с глобальным потеплением, что предотвращает выброс в атмосферу около 32 млрд т CO₂. Всего в мире эксплуатируется 450 ядерных энергоблоков общей электрической мощностью 398 ГВт.

В России было построено 13 промышленных уран-графитовых реакторов (УГР): АМ первой в мире АЭС, 2 типа АМБ-100 и АМБ-200 на Белоярской АЭС, 4 типа ЭГП на Билибинской АЭС, 11 типа РБМК на Ленинградской, Курской и Смоленской АЭС. К настоящему моменту остановлены и ведутся работы по выводу из эксплуатации УГР на Белоярской АЭС и первой в мире АЭС. Завершается срок эксплуатации энергетических УГР типа РБМК и ЭГП. На ближайший период (около 10–15 лет) ресурс большинства блоков с учетом продления срока службы по результатам ремонтно-восстановительных работ будет исчерпан [1].

По разным оценкам, суммарное количество облученного реакторного графита в России достигает 60 тыс. т. Помимо России, проблема обращения с облученным реакторным графитом актуальна для Великобритании, где его накоплено более 86 тыс. т, США – 55 и Франции – 23 тыс. т. Общее количество накопленного во всем мире облученного графита составляет около 250 тыс. т [1].

В настоящей работе нами рассматривается возможность переработки реакторного графита при помощи газогенераторной установки. Специфическим источником сырья могут быть графитовые кладки уран-графитовых реакторов атомных электростанций [2, 3].

Цель газогенераторной переработки реакторного графита – получение искусственных горючих газов в результате неполного сжигания углеродосодержащих веществ [3]. Газогенераторный процесс осуществляют при температуре не ниже 500 °С. С учетом состава подаваемого газа в установку искусственный генерируемый газ делят на воздушный, паровоздушный, водяной и коксовый. Паровоздушный генерируемый газ по сравнению с воздушным содержит гораздо большее количество горючего монооксида углерода (СО) [2].

В одном энергоблоке атомной электростанции РБМК содержится 1850 т реакторного графита. После дезинтегрирующей электрохимической переработки графитовых блоков РБМК-1000 (уда-

ление наиболее радиоактивного внешнего слоя графитовых блоков ~ 1 мм) можно произвести около $1,5 \cdot 10^6 \text{ м}^3$ генераторного газа. Для переработки графитовой кладки одного реактора РБМК понадобится от 3 до 6 лет непрерывной работы при производительности газогенераторной установки от 20 до 50 $\text{м}^3/\text{ч}$ [2, 3].

Коэффициент разбавления остаточной удельной радиоактивности при переходе радиоактивного вещества из твердого состояния в газообразное пропорционален отношению соответствующих плотностей с учетом массовой доли радиоактивного элемента в молекуле газа:

$$K = \frac{\rho_{\text{C}} \cdot m_{\text{CO}}}{\rho_{\text{CO}} \cdot m_{\text{C}}}$$

где ρ_{C} – плотность реакторного графита; ρ_{CO} – плотность оксида углерода; m_{C} – относительная атомная масса углерода; m_{CO} – относительная молекулярная масса окиси углерода [2, 3].

При условии, что плотность реакторных марок графита в среднем равна $1,7 \text{ г}/\text{см}^3$, а плотность CO при нормальных условиях равна $1,25 \text{ г}/\text{дм}^3$, коэффициент разбавления остаточной удельной радиоактивности будет равен 3170. Таким образом, остаточная удельная радиоактивность генераторного газа будет в 3170 раз меньше радиоактивности сжигаемого реакторного графита. Содержание золы при этом не будет превышать $0,2 \cdot 10^{-3} \%$, это значит, что горючий газ будет являться экологически чистым продуктом. В газогенераторном газе содержание углерода-14 составит $7 \cdot 10^{-7} \text{ Ки}/\text{дм}^3$. Данная активность является безопасной для окружающей среды [2, 3].

Для определения оптимальной температуры процесса газогенераторной переработки реакторного графита необходимо учесть следующие условия: конденсированные соединения радионуклидов не должны переходить в газовую фазу, или их количество должно быть минимальным, весь углерод должен перейти в газообразное состояние полностью.

Оптимальная температура газогенераторной переработки, а также состав и объем генераторных газов могут быть определены методом термодинамического моделирования с применением программы TERRA. Данная программа предназначена для расчета состава фаз, термодинамических и транспортных свойств произвольных систем с учетом химических и фазовых превращений [4, 5]. Расчеты проводили в температурном интервале от 373 до 3273 К (шаг изменения температуры – 100 К), при давлении – 0,1 МПа. Состав начальной системы «радиоактивный графит – пары воды», загружаемой в программу TERRA: газовая фаза (пары воды – 100 масс. %), конденсированная фаза, масс. %: углерод – 99,9, уран – 0,011, хлор – 0,001, кальций – 0,0002, плутоний – $7,199 \cdot 10^{-5}$, бериллий – $1,199 \cdot 10^{-5}$, никель – $7,998 \cdot 10^{-6}$, цезий – $3,999 \cdot 10^{-6}$, стронций – $9,998 \cdot 10^{-6}$, америций – $9,998 \cdot 10^{-6}$, европий – $7,998 \cdot 10^{-6}$ [6, 7].

Распределение углерода по фазам представлено на рисунке 1. В интервале температур от 373 до 573 К содержание конденсированного углерода уменьшается до 20,17 мол. % и увеличивается содержание газообразного углекислого газа (CO_2) до ~41,44 мол. %, метана (CH_4) до ~38,39 мол. %. В диапазоне температур от 573 до 773 К содержание конденсированного углерода уменьшается до ~8,73 мол. %, (CH_4) до ~29,65 мол. % и увеличивается содержание CO_2 до ~54,45 мол. %, CO до ~7,17 мол. %. При температуре 873 К конденсированный углерод переходит в газовую фазу в виде CH_4 (15,7), CO_2 (52,11) и CO (32,19). В интервале температур от 873 до 1073 К увеличивается доля CO до ~65,36 мол. % и уменьшается CO_2 до ~34,64 мол. %, CH_4 до нуля. При температуре от 1073 до 3273 К увеличивается доля CO до ~92,09 мол. % и уменьшается CO_2 – до ~7,91 мол. %.

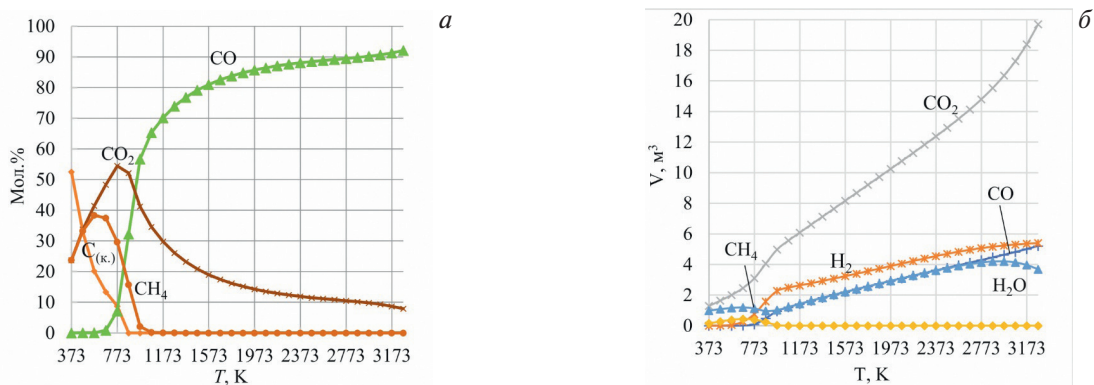


Рис. 1. Распределение углерода по образуемым газам (а) и состав генераторного газа (б)

Оценка состава образуемого генераторного газа показала, что газообразный водород начинает формироваться при температуре 473 К. На всем рассматриваемом участке температур объем газообразного водорода увеличивается. На участке температур от 673 до 973 К доля образованного газообразного водорода самая высокая. Максимальных значений ($\sim 5,4 \text{ м}^3$) газообразный водород достигает при температуре 3273 К. Моноксид углерода начинает образовываться при температуре 673 К. На всем рассматриваемом участке температур его объем увеличивается. В области температур от 773 до 973 К доля СО самая высокая. Максимальных значений ($\sim 5,3 \text{ м}^3$) количество СО достигает при температуре 3273 К. Углекислый газ начинает образовываться при температуре 373 К, на всем рассматриваемом участке температур его объем увеличивается. На участке от 773 до 973 К и от 2973 до 3273 К количество образованного CO_2 самое высокое. Максимальных значений ($\sim 19,7 \text{ м}^3$) количество CO_2 достигает при температуре 3273 К. Водяной пар начинает образовываться при температуре 373 К, в интервале от 373 до 673 К его объем увеличивается до $\sim 1,19 \text{ м}^3$, в диапазоне от 673 до 873 К – уменьшается до $\sim 0,96 \text{ м}^3$. На участке температур от 873 до 2973 К объем водяного пара увеличивается до $\sim 4,2 \text{ м}^3$, но в интервале от 2973 до 3273 К он уменьшается до $\sim 3,67 \text{ м}^3$. Метан начинает образовываться при температуре 373 К. На участке температур от 373 до 673 К объем CH_4 увеличивается до $\sim 0,43 \text{ м}^3$. В диапазоне температур от 673 до 1173 К объем CH_4 уменьшается до нуля. Распределение образуемых парообразных соединений радионуклидов представлено на рисунке 2.

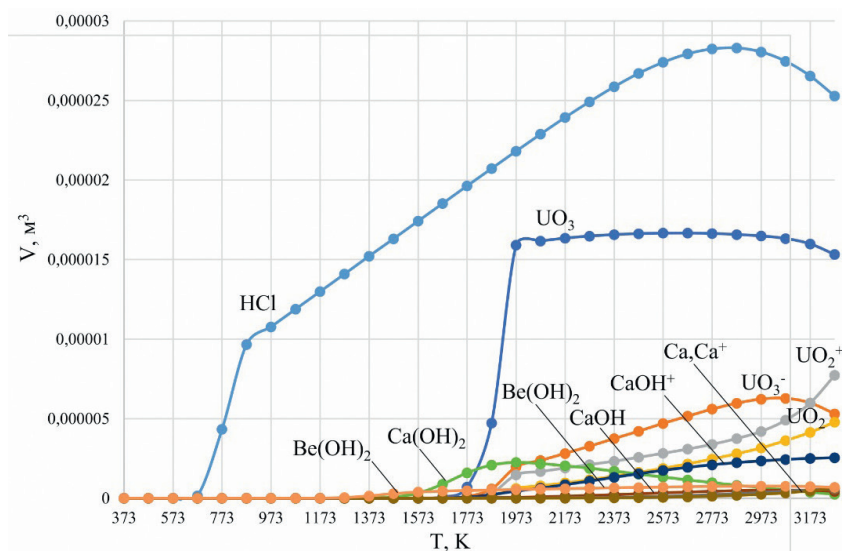


Рис. 2. Распределение количества (м^3) образуемых парообразных соединений радионуклидов

В границах от 0 до $3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ наиболее значимыми парообразными соединениями радионуклидов являются HCl и UO_3 . Парообразный HCl начинает образовываться при температуре 573 К, в интервале от 573 до 873 К наблюдается увеличение его количества. Максимальных значений ($\sim 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$) парообразный HCl достигает при температуре 2873 К. Парообразный UO_3 образуется при температуре 1673 К, в диапазоне от 1673 до 2073 К прослеживается повышение доли паров этого оксида. При температуре 2373 К количество парообразного UO_3 достигает максимальных значений ($\sim 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$).

Таким образом, определена оптимальная температура процесса газогенераторной переработки реакторного графита – 873 К ($600 \text{ }^\circ\text{C}$). Согласно термодинамическим расчетам, при данной температуре реакторный графит перейдет в паровую фазу, при этом объем генераторного газа будет составлять приблизительно $7,33 \text{ м}^3$ на массу исходного материала в 250 г. Количество радиоактивного газа будет минимальным – HCl ($9,6 \cdot 10^{-6}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24051 мк.

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: 02.03.2020).
2. Проблемы снятия с эксплуатации энергоблоков первой очереди Белоярской АЭС: сб. науч. трудов / отв. ред. А. Г. Шейкман; Рос. акад. наук, Уральское отделение, 1994. 134 с.
3. Скачек М. А. Радиоактивные компоненты АЭС: обращение, переработка, локализация: учебное пособие для вузов. М.: Издательский дом МЭИ, 2014. 552 с.
4. Барбин Н. М., Кобелев А. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. Термодинамическое моделирование термических процессов с участием актинидов (U, Am, Pu) при нагреве радиоактивного графита в парах воды // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 5. С. 445–448.
5. Барбин Н. М., Кобелев А. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. Термодинамическое моделирование термических процессов с участием радионуклидов хлора, кальция, бериллия, никеля, цезия при нагреве радиоактивного графита в парах воды // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 2. С. 142–147.
6. Роменков А. А., Туктаров М. А., Карлина О. К. и др. Опытная установка для окисления графитовых РАО в расплаве солей: результаты испытаний // Годовой отчет НИКИЭТ-2010. М., 2010. С. 171–173.
7. Шидловский В. В., Роменков А. А., Хаттарова Е. А. и др. Анализ радиационной опасности графитовых кладок остановленных промышленных уран-графитовых реакторов ФГУП ПО «МАЯК» // Годовой отчет НИКИЭТ-2010. М., 2010. С. 178–180.

УДК 669.054.83

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДОФАЗНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА

*Д. В. Зиновеев¹, П. И. Грудинский¹, А. С. Закунов¹, А. Ф. Семенов¹, М. О. Панова¹,
В. Г. Дюбанов¹, А. Л. Петелин²*

*(1 – Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия, dzinoveev@imet.ac.ru;*

2 – НИТУ МИСИС, г. Москва, Россия, alexander-petelin@yandex.ru)

На территории Российской Федерации ежегодно образуется более 136 млн т отходов металлургических производств [1]. Большая их часть сосредоточена на территории промышленно развитых регионов, одним из которых является Уральский федеральный округ. Здесь находятся крупнейшие предприятия алюминиевой промышленности – Уральский (УАЗ) и Богословский алюминиевые заводы (БАЗ), которые в сумме производят более 1750 тыс. т глинозема в год. Используемая на этих заводах технология производства глинозема приводит к образованию значительного количества высокотоксичных отходов – красных шламов. При производстве 1 т глинозема образуется 1,56 т этих отходов, при этом переработке подвергается около 10%. На трех шламохранилищах УАЗа уже накоплено более 63 млн т красных шламов, на территории БАЗа более 40 млн т [2], и ежегодно образуется еще около 2,74 млн т. Складирование этих отходов опасно для окружающей среды из-за вероятности попадания содержащейся в их составе щелочи в грунтовые воды [3].

Красные шламы представляют собой мелкодисперсный порошок, содержащий значительное количество ценных компонентов, основными из которых является железо, алюминий, титан и редкоземельные элементы [4]. Учитывая объем образования этих отходов, они могут стать потенциальным источником железа для металлургических предприятий Уральского региона.

В настоящий момент предложено большое количество как пирометаллургических [5, 6], так и гидрometаллургических [7] способов извлечения железа из красных шламов. Пирометаллургические способы их переработки можно разделить на твердофазные с получением железа прямого восста-

новления и жидкофазные с извлечением железа в чугун. Применение процессов твердофазного восстановления позволяет существенно снизить энергетические затраты на процесс восстановления и в конечном итоге удешевить технологию, но при этом возникают трудности при разделении восстановленного железа и оксидной части, из-за малых размеров частиц образованного металла [8]. В работах [9, 10] показано, что добавка солей щелочных металлов в процессе твердофазного карботермического восстановления обесщелоченного красного шлама УАЗ позволяет увеличить размеры частиц получаемого металла и повысить показатели магнитной сепарации.

В данной работе представлены результаты сравнительного влияния добавок солей щелочных металлов на эффективность извлечения железа в процессе карботермического восстановления красных шламов УАЗ и БАЗ. В работе использовали образцы красных шламов Уральского алюминиевого завода после удаления из него щелочи известковым молоком и Богословского алюминиевого завода. Химические и фазовые составы шламов представлены в таблице 1 и на рисунке 1 соответственно.

Таблица 1

Химический состав красных шламов, % масс.

Завод	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	S	Sc
БАЗ	49,81	8,71	12,77	4,67	9,26	0,65	0,26	3,30	0,85	0,48	0,014
УАЗ	36,9	8,71	11,8	3,54	23,8	1,01	0,95	0,27	0,42	0,14	0,008

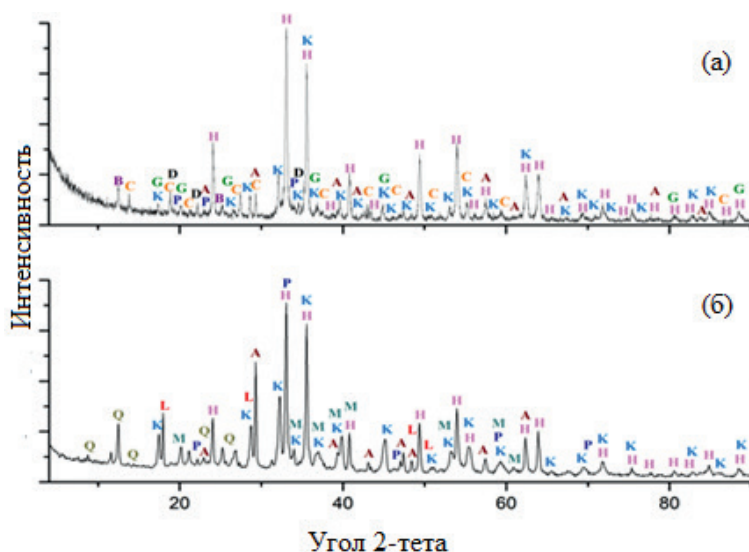


Рис. 1. Дифрактограмма красного шлама БАЗ (а) и УАЗ (б), где H – Fe₂O₃; K – Ca₃Al₂Si₃O₁₂H₁₂; C – Na₆Ca[CO₃](AlSiO₄)₆·2H₂O; G – Al₂Ca₃(OH)₁₂; A – CaCO₃; B – Na₄Mn₁₄O₂₇·9H₂O; D – AlOOH; P – CaTiO₃; M – FeOOH; L – Ca(OH)₂; Q – SiO₂

Как видно из приведенных данных, шламы различаются по химическому составу, в основном по содержанию CaO, Na₂O и Fe₂O₃, также стоит отметить их отличия в содержании фосфора и серы. Железо в обоих шламах представлено в основном гематитом, однако в шламе УАЗ также присутствует фаза гетита, другие отличия ограничиваются присутствием в шламе УАЗ портландита и кварца.

С целью извлечения из красных шламов железа проводили эксперименты по их твердофазному карботермическому восстановлению в присутствии добавок 0–22% Na₂SO₄, Na₂CO₃ и K₂CO₃ в муфельной печи в интервале температур 1000–1400 °С в течение 3 часов на воздухе. С целью выделения железа восстановленные образцы подвергали сухой магнитной сепарации. В образцах после обжига, а также в полученных хвостах и концентратах определены химический, а также минералогический составы химическими и рентгенофазовым методами соответственно. Для расчета размеров зерен восстановленного железа использовали компьютерный анализ изображений, полученных на оптическом микроскопе, в программе Image Pro Plus, более подробно методики экспериментов и анализа образцов описаны в работе [10].

Проведенные эксперименты показали, что все использованные добавки положительно влияют на отделение частиц железа от оксидной части. При этом установлено, что улучшение показателей магнитной сепарации связано непосредственно с увеличением размеров зерен восстановленного железа. На рисунке 2 приведены микрофотографии образцов красного шлама УАЗ после карботермического восстановления при температурах 1300 °С и 1400 °С с различными добавками.

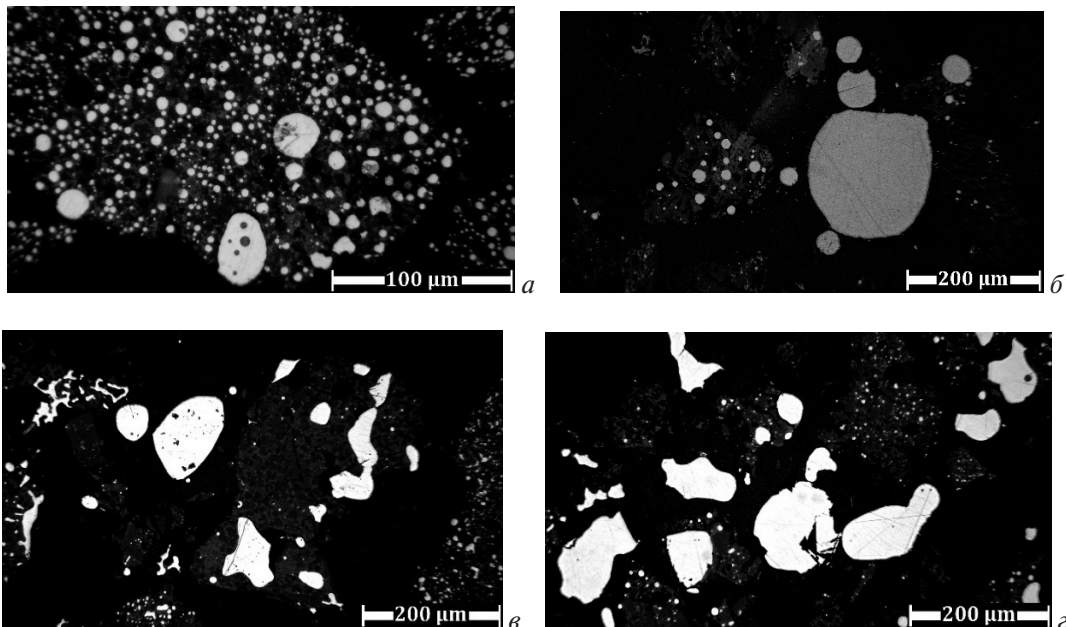


Рис. 2. Микроструктура образцов красного шлама УАЗ после карботермического восстановления в течение 3 часов при температурах 1300 (а) и 1400 °С (б) без добавок и при температуре 1300 °С с добавками 17,1 Na₂CO₃ (в) и 22 % K₂CO₃ (г)

Анализ микроструктуры восстановленных образцов показал, что после обжига без добавок зерна железа в основном представлены фракцией 1–20 мкм, при этом добавление карбонатов натрия и калия приводит к существенному росту размеров зерен восстановленного железа. Зерна железа схожего размера были получены только после обжига красного шлама УАЗ при температуре 1400 °С.

Сравнение размеров зерен восстановленного железа после карботермического восстановления красных шламов с добавками солей щелочных металлов (на примере Na₂SO₄) разных заводов представлено на рисунке 3.

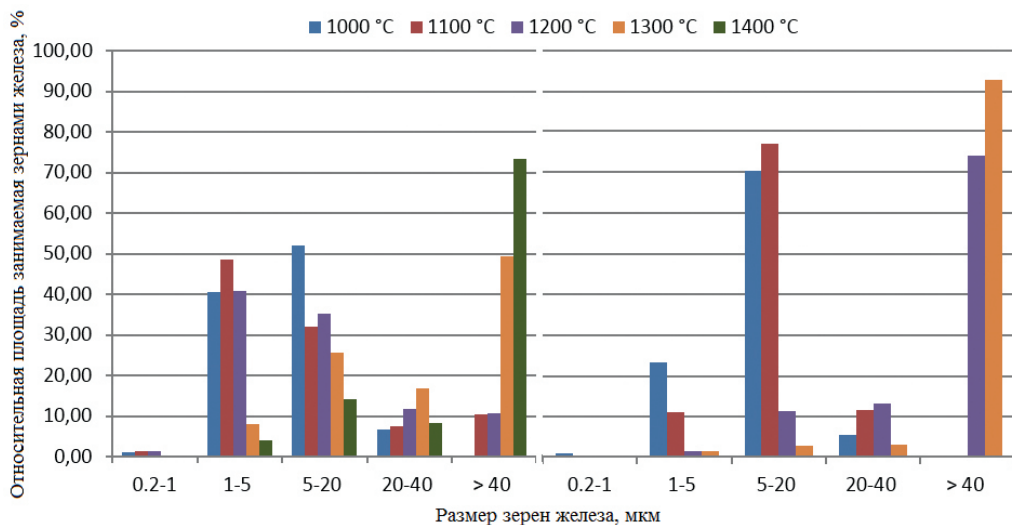


Рис. 3. Влияние температуры (выдержка 3 часа) на размер зерен восстановленного железа после карботермического восстановления красных шламов УАЗ (слева) и БАЗ (справа) с добавкой 13,65% Na₂SO₄

Повышение температуры эксперимента приводит к росту размеров зерен восстановленного железа как для шлама УАЗ, так и для шлама БАЗ. При этом для шлама БАЗ площадь, занимаемая зернами железа свыше 40 мкм, составляет более 70% уже при температуре 1200 °С, в то время как для шлама УАЗ аналогичные результаты были достигнуты только при 1400 °С. При использовании других добавок были обнаружены схожие закономерности.

Результаты магнитной сепарации (табл. 2) также свидетельствуют о том, что процесс извлечения железа методом твердофазного карботермического восстановления из красного шлама БАЗ может быть более эффективным. Так, после восстановления красного шлама БАЗ с добавкой 9,1% сульфата натрия при температуре 1250 °С был получен железный концентрат со степенью извлечения железа более 90% и содержанием в нем железа 90,8%, в то время как для шлама УАЗ эти показатели составили 87,2% и 51,6% соответственно, при температуре 1350 °С и количестве добавки 15%, а при меньших температуре и добавке разделение на хвосты и концентрат практически не происходило. Использование в качестве добавок при карботермическом восстановлении красного шлама УАЗ карбонатов натрия и калия позволило добиться наилучших результатов по содержанию железа в концентрате – более 94% для K_2CO_3 и 95% для Na_2CO_3 , при достаточно высокой степени его извлечения в концентрат.

Таблица 2

Показатели магнитной сепарации восстановленных образцов

Условия эксперимента	Добавка	Тип шлама	Выход концентрата, %	Выход хвостов, %	Степень извлечения, %	$F_{\text{общ}}$ в концентрате, %	Степень металлизации, %	$Fe_{\text{общ}}$ в хвостах, %
1350 °С, 180 мин.	22% K_2CO_3	УАЗ	36,41	63,6	81,05	95	98,24	1,97
	17,1% Na_2CO_3	УАЗ	39,01	60,98	86,69	94,1	99,51	4,29
	27,3% Na_2SO_4	УАЗ	71,25	28,75	87,2	51,6	96,92	4,64
1250 °С, 180 мин	9,1% Na_2SO_4	БАЗ	43,66	56,34	90,06	90,8	98,41	2,96

Химический анализ хвостов магнитной сепарации показал, что содержание в них алюминия, титана и скандия может быть повышено, по сравнению с исходным шламом, в несколько раз. При этом их фазовые составы значительно различаются. Использование карбоната и сульфата натрия при восстановлении высокоосновного шлама УАЗ привело к связыванию алюминия в фазы геленита, нефелина и трехкальциевого алюмината при отсутствии моноалюмината натрия. В то же время добавка карбоната калия позволила связать часть алюминия в водорастворимый моноалюминат калия, что свидетельствует о перспективности такой добавки для последующего извлечения алюминия.

Проведенные эксперименты показали, что использование добавок солей щелочных металлов позволяет улучшить степень извлечения железа из красного шлама в процессе его твердофазного карботермического восстановления в интервале температур 1250–1350 °С. При этом основными параметрами, влияющими на процесс, являются количество добавок, температура и основность. При снижении основности с 1,21 (шлам УАЗ) до 0,46 (шлам БАЗ) температура процесса может быть снижена на 100–150 °С при сохранении высоких показателей извлечения железа. Полученные хвосты магнитной сепарации содержат небольшое количество железа и пригодны для извлечения алюминия и титана гидрометаллургическими методами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24186.

Список литературы

1. Основные показатели охраны окружающей среды. Статистический бюллетень. М., 2019. 114 с.
2. Мартынов Н. Н., Мартынова Н. А., Черноусов П. И., Пыриков А. Н. Актуальные аспекты экологически чистого производства и рециклинга металлов. М.: Роликс, 2014. 256 с.
3. 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.
4. Gräfe M., Power G., Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry // Hydrometallurgy. Elsevier B. V., 2011. Vol. 108. № 1–2. P. 60–79.

5. Леонтьев Л. И., Ватолин И. А., Шаврин С. В., Шумаков И. С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. М.: Металлургия, 1997. 432 с.
6. Zinoveev D. V. et al. Global recycling experience of red mud – a review. Part i: pyrometallurgical methods // *Izv. Viss. Uchebnykh Zaved. Chernaya Metall.* = *Izv. Ferr. Metall.* 2018. Vol. 61. № 11. P. 843–858.
7. Rivera R. M. et al. Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching // *Miner. Eng. Elsevier*, 2018. Vol. 119. P. 82–92.
8. Cardenia C., Balomenos E., Parias D. Iron Recovery from Bauxite Residue Through Reductive Roasting and Wet Magnetic Separation // *J. Sustain. Metall.* 2019.
9. Grudinskii P. I. et al. Solid-Phase Reduction and Iron Grain Growth in Red Mud in the Presence of Alkali Metal Salts // *Russ. Metall.* 2018. Vol. 2018. № 11. P. 1020–1026.
10. Zinoveev D. et al. Influence of Na₂CO₃ and K₂CO₃ addition on iron grain growth during carbothermic reduction of red mud // *Metals (Basel)*. 2019. Vol. 9. № 12. 1313. P. 1–21.

УДК 546.19

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТВАЛОВ КОМБИНАТА «ТУВАКОБАЛЬТ»

Н. И. Копылов¹, М. О. Молдурушкы²

*(1 – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, Россия, kolyubov@narod.ru;*

*2 – Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН,
г. Кызыл, Россия, ritageotom@mail.ru)*

За 20 лет работы комбината «Тувакобальт» в отвалах накоплено более 2 млн м³ (не менее 75 тыс. т) отходов с содержанием в среднем до ~5% As. В результате длительного хранения в них образовались растворимые формы мышьяка, пороые растворы с содержанием 2,2 мг/л As, водные вытяжки которых достигают 5,5 мг/л As. Миграция мышьяка в окружающую среду за счет его интенсивного выщелачивания естественными водами превратилась в опасную экологическую проблему региона. Вместе с тем вывод мышьяка из отвалов и его утилизация дают возможность использовать их в качестве вторсырья для внутренних нужд региона.

Наиболее приемлемым из ранее прорабатываемых является способ, включающий обжиг отвального шлама в смеси с содой, последующим водным выщелачиванием из получаемого огарка мышьяка в раствор и дальнейшим переводом его в товарную нетоксичную форму. Исследования проводили на средних пробах шлама, содержащих 4,34% As. По последним данным РФА, в шламе преобладают кальцит и парасимплезит Fe₃(AsO₄)₂·8H₂O.

Фаза парасимплезита обнаружена на последнем этапе исследования. Ранее наличие мышьяка в шламе связывали с другими минералами группы вивианита (аннабергитом, эритрином и др.), в связи с тем что минерал парасимплезит был обнаружен недавно (1954 г.) и позднее диагностирован (2010 г.) лишь в руде Белореченского месторождения [1]. Его характеристики недавно были включены в Международный банк данных (PDF card № 350461). По химическому составу он является аналогом симплезита, но имеет моноклинную сингонию, как и другие арсенаты этой группы. В отличие от скородита (FeAsO₄·2H₂O) в нем железо находится в Fe⁺² и имеет 8 молекул H₂O. Концентрация железа в шламе более чем на полтора порядка превышает концентрации кобальта и никеля. Это может косвенно подтверждать данные РФА о возможности преимущественного образования парасимплезита в условиях хранения отвалов по сравнению с остальными арсенатами группы вивианитов.

По данным лабораторных исследований были определены и отработаны оптимальные режимы технологии. Обжиг смесей с соотношениями шлам : сода : уголь в пределах от 2:1:0,1 до 1: 2:0,1 проводили в интервале температур 600–900 °С. Последующее водное выщелачивание мышьяка из огарка осуществляли при температурах раствора 50–90 °С и соотношении Т:Ж в пределах от 1:5 до 1:20 и выдержке 1,0–3,0 часа.

Мышьяк из раствора осаждали сернистым натрием ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) при избытке 50–100% от стехиометрически необходимого количества на образование As_2S_3 ; при pH, равном 3, и температуре в пределах 20–50 °С.

Было установлено, что при соотношении шлам: сода: уголь = 1: 1: 0,1 содержание мышьяка в кеке выщелачивания снижается до $\leq 0,7\%$ для образцов, обожженных при 650–750 °С. При повышении температуры ≥ 900 °С происходит спекание материала. Повышение содержания мышьяка в образцах, полученных при высокой температуре, обусловлено, вероятно, частичным окислением железа, переходом его в состояние Fe^{+3} с образованием малорастворимого скородита. Аналогичная зависимость имеет место и при большей продолжительности обжига. Минимальное содержание мышьяка в кеке ($\sim 0,60$) получено при выдержке 105 минут.

В опытах по выщелачиванию мышьяка из огарка в водный раствор были установлены близкие содержания мышьяка в кеке, вне зависимости от соотношения Т:Ж. Так, при соотношениях Т:Ж = 1:5; 1:10 и 1:20 содержание мышьяка в получаемом после выщелачивания кеке было равным 0,46; 0,41 и 0,43%.

При водном выщелачивании огарка в щелочной раствор вместе с арсенатами, карбонатами и другими минеральными составляющими частично поступают кремниевая кислота и некоторые ее соли. С целью предварительного удаления фазы кремнезема в раствор задавали соляную кислоту в количестве, эквивалентном снижению pH раствора 8–9, с последующей выдержкой в течение суток при температуре 20–25 °С. В опыте при pH 9 полученный осадок содержал в основном SiO_2 (82,3%). Также были обнаружены натрий (12,8%) и хлор (3,4%). В растворе при pH 8 в осадке отмечено снижение кремниевой составляющей (до 62,7%) и увеличение натрия (до 21,6%) и хлора (до 14,2%).

Для осаждения мышьяка из раствора в форме сульфида в раствор, нагретый до 70–80 °С, вводили $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, с последующим повышением кислотности (соляной кислотой) до pH 3. Образующиеся осадки ярко-желтого цвета после охлаждения раствора до 25–20 °С отфильтровывали, сушили в инертной атмосфере. Осадки содержали, %: 32,8–36,4 As; 54,9–50,8 S; 2,4–2,5 Si. Переход мышьяка в осадок составлял 95,9–96,3% от его содержания в растворе. В сумме по всем опытам в условно сульфидный продукт было выведено 96% мышьяка от его количества в растворе выщелачивания или 87,1% от его количества в исходной пробе шлама.

С целью определения влияния содержания мышьяка в исходной пробе шлама на извлечение его в отдельный малотоксичный продукт, опыты по деарсенизации шлама были проведены на ряде исходных проб шлама, отобранных с поверхностного и нижнего горизонтов отвала. Содержание мышьяка в них менялось от 1,88 до 4,21%. Результаты опытов показали, что данная технология обеспечивает максимальный вывод мышьяка в отдельный малотоксичный продукт при любом содержании его в исходном шламе. При обжиге шихты и последующем водном выщелачивании получаемого огарка получены наиболее низкие концентрации мышьяка в образующемся кеке: от 0,23 до 0,34%. Извлечение мышьяка из шлама в раствор составляет 90–95%. При подкислении раствора выщелачивания до pH 8–9 выпадает белый осадок, который после прокалки при 800 °С, по данным химического анализа, содержит до 85% SiO_2 . Последующее снижение pH раствора до 2–3 приводит к полному (на ~ 98 –99%) осаждению из раствора мышьяка в форме сульфида.

Список литературы

1. Песков И. В., Левицкий В. В., Кривовичев В. Г. Минералогия Белореченского месторождения. Минералогический альманах. М.: ООО БРИТАН, 2010. Т. 15. Вып. 2. 96 с.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

О. Ю. Шешуков^{1,2}, М. А. Михеенков¹, И. В. Некрасов^{1,2}, Д. К. Егузарьян^{1,2}, Л. Б. Ведмидь^{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)

В окалине, являющейся разновидностью техногенных образований черной металлургии, содержатся все соединения оксидов железа. Окалина имеет слоистое строение, которое полностью согласуется с фазовой диаграммой состояния железо – кислород. Выше температуры 650 °С внутренний слой окалины состоит из вюстита (FeO), средний слой из магнетита (Fe₃O₄), наружный – из гематита (Fe₂O₃). Ниже температуры 570 °С вюстит в окалине отсутствует, и она состоит только из двух слоев, состоящих из магнетита и гематита соответственно [1].

При проведении настоящего исследования использовалась прокатная окалина. По данным фазового анализа окалина содержала, масс. % 43,4 FeO, 27,0 Fe₃O₄ и 29,6 Fe₂O₃ при содержании Fe_{общ} 73,4 масс. %. В качестве восстановителя использовался коксик с содержанием основного вещества 92% в количестве 15% сверх стехиометрического соотношения. Окалина подсушивалась до постоянной массы. К окалине сверх 100% добавлялся коксик, и они подвергались совместному помолу до удельной поверхности по Блейну около 400 м²/кг. Подготовленная таким образом сырьевая смесь из окалины и восстановителя прессовалась при давлениях 100, 200 и 300 МПа. Обжиг прессованной сырьевой смеси осуществлялся до температуры 1100 °С в среде аргона с удалением газообразных продуктов из зоны реакции. У сырьевой смеси в процессе обжига определялись термогравиметрические характеристики, а у продуктов обжига – фазовый состав. Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе ADVANCE D8-Bruker ASX-2013. Количественный рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре STADI-P (STOE, Germany). Съемка производилась в Cu K α -излучении (40 кВ, 30 мА), графитовый монохроматор, в диапазоне углов рассеяния 2 Θ = 10–70 град., с шагом 0,02 град. и выдержкой 2 с. Анализ результатов выполнен с использованием базы данных PDF-2 (Release 2008 RDB 2.0804). Дифференциальные термогравиметрические исследования (ДТГА) проводили на сканирующем калориметре STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Geratebau GmbH) по методике DIN 51004:1994. Величина эндотермического эффекта рассчитывалась в программном модуле прибора в Дж/г и пересчитывалась в кДж/моль путем перемножения данных прибора на мольную массу металлического железа.

На рисунке 1 приведены данные ДТГА прессованной сырьевой смеси.

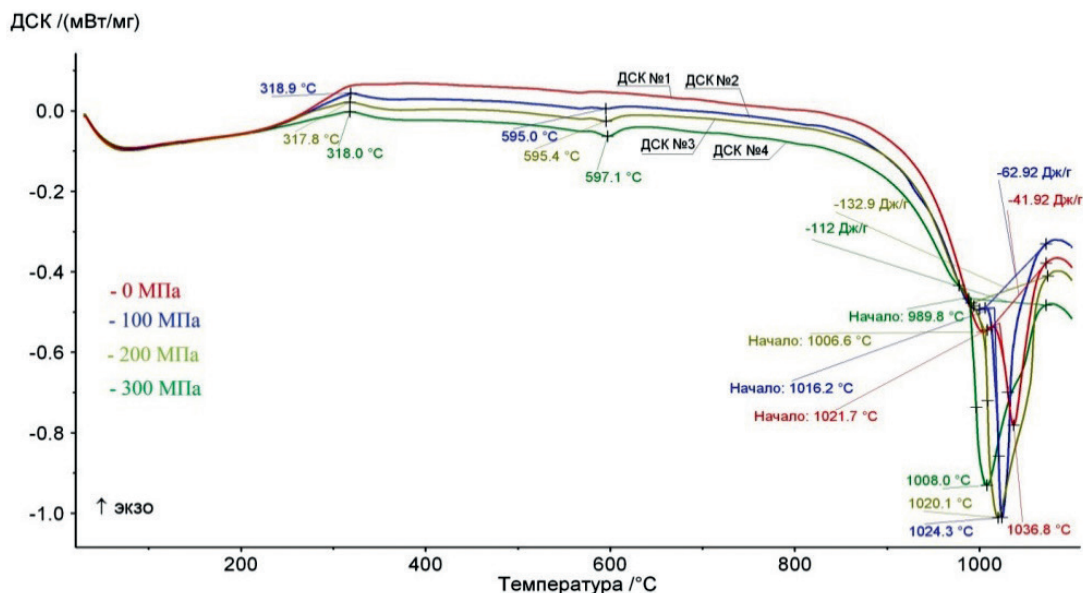


Рис. 1. Данные ДТГА прессованной сырьевой смеси

Данные ДТГА, приведенные на рисунке 1, свидетельствуют, что начиная с температуры 317–318 °С кривые ДСК выстраиваются строго в соответствии с давлением, которое окалина получила при прессовании. ДСК непрессованной окалины занимает верхнее, а прессованной при 300 МПа – нижнее положение.

В районе 600 °С наблюдается незначительный эндотермический эффект, величина которого возрастает с увеличением давления прессования. В районе 1000 °С у непрессованной и прессованной при 100 МПа окалины присутствует малый эндотермический эффект. У окалины, прессованных при 200 и 300 МПа, малый эндотермический эффект отсутствует. Начало большого эндотермического эффекта с увеличением давления прессования сдвигается в область более низких температур. На рисунке 2 показано влияние давления прессования на температуру начала образования металлического железа.

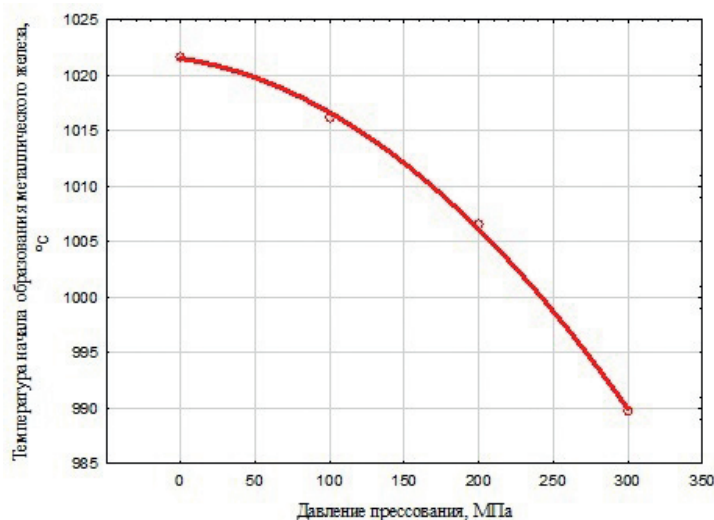


Рис. 2. Влияние давления прессования на температуру начала образования металлического железа

С увеличением давления прессования также увеличивается энтальпия образования (ΔH_{Fe}) металлического железа и степень металлизации продукта ($\phi_{мет}$). Изменение ΔH_{Fe} и $\phi_{мет}$ в зависимости от давления прессования приведено на рисунке 3.

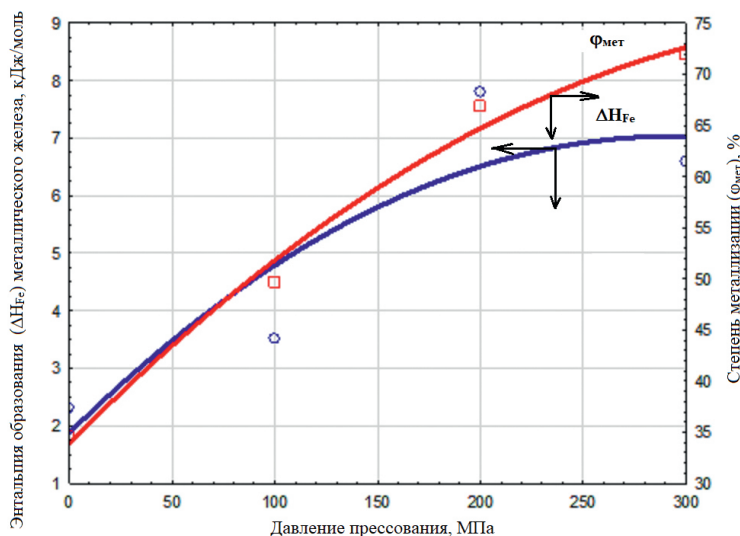


Рис. 3. Влияние давления прессования на энтальпию образования металлического железа и степень металлизации

Данные сравнительного фазового анализа прессованной окалины, прокаленной в среде аргона, приведены на рисунке 4.

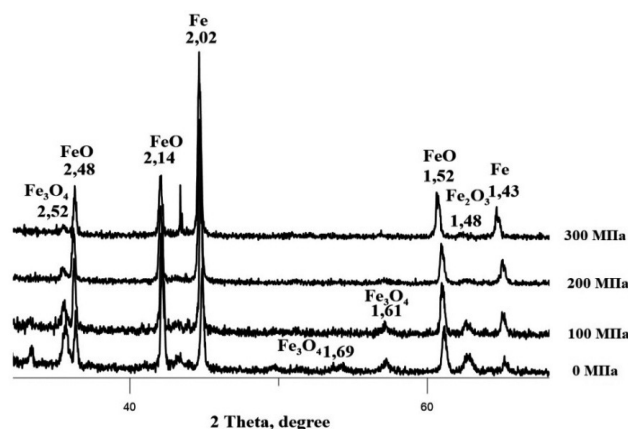


Рис. 4. Влияние давления прессования окалины, прокаленной в среде аргона, на изменение ее фазового состава

На рисунке 5 показано изменение фазового состава продуктов обжига в зависимости от давления прессования.

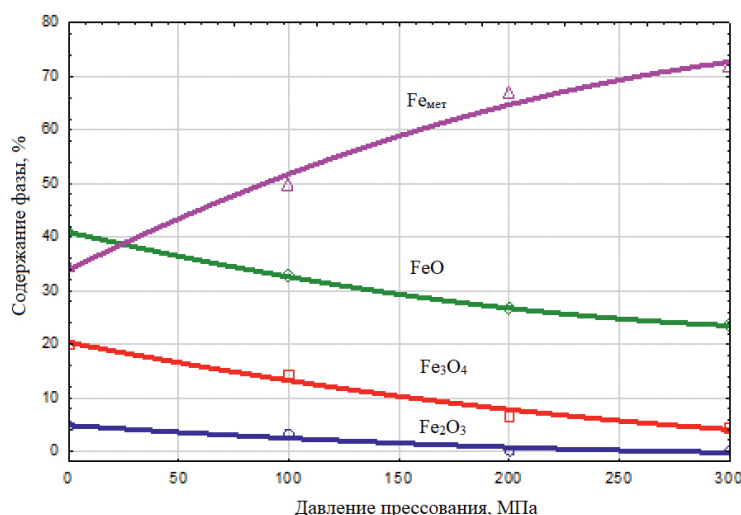


Рис. 5. Влияние давления прессования окалины на изменение фазового состава продуктов обжига

По данным фазового анализа, остаточное содержание в продуктах обжига непрессованной и прессованной при 100 МПа окалины составляет 4,6 и 3,2% соответственно. В продуктах обжига окалины, прессованной при 200 и 300 МПа, Fe_2O_3 отсутствует. Вероятно, малый эндотермический эффект относится к удалению остатков Fe_2O_3 . Также из данных фазового анализа следует, что при одинаковых условиях термической обработки с увеличением давления прессования содержание оксидных фаз железа уменьшается с 65,4% у непрессованной окалины до 28,0% у окалины, прессованной при 300 МПа. Содержание металлического железа, наоборот, увеличивается.

Результаты экспериментальных данных свидетельствуют, что давление прессования сырьевой смеси на основе окалины оказывает существенное влияние на процессы восстановления оксидов железа. Температура начала металлизации с увеличением давления прессования снижается в область более низких температур, а степень металлизации повышается с 34,6 до 71,9%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24064\18.

Список литературы

1. Родзевич А. П. Физико-химические основы металлургических процессов: учебное пособие / Юргинский технологический институт. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 298 с.

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ПО ОБОГАТИМОСТИ

*К. В. Булатов, Г. И. Газалеева, С. В. Мамонов, В. Н. Закирничный
(ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, gazaleeva_gi@umbr.ru)*

Техногенное сырье – это минеральные образования (месторождения), накопление которых произошло в результате производственной деятельности промышленных предприятий в последнее столетие. Техногенное месторождение содержит полезные компоненты, извлечение которых ранее было невозможно как по техническим и технологическим, так и по экономическим причинам. Современные технологии и оборудование дают возможность частично или полностью извлекать полезные металлы и (или) минералы из техногенного сырья. Особенности техногенного сырья следующие: экологическая опасность различной степени; залегание на поверхности; наличие видоизмененных минералов и соединений; малый размер частиц.

Экологическая и экономическая эффективность переработки техногенного сырья зависит от полноты и комплексности его использования. Комплексность использования техногенного сырья заключается не только в извлечении полезных компонентов (металлов и минералов), которые составляют незначительную долю в его составе, но и в использовании основной массы этих отходов в качестве строительных материалов или других продуктов широкого потребления. Именно такие задачи ставятся перед исследователями, производителями и инвесторами, когда встает вопрос об освоении техногенного месторождения. Экологическая составляющая при выборе технологии переработки техногенного сырья в настоящее время приобретает приоритетный характер (рис. 1). По данным академика В. А. Чантурия и профессора И. В. Шадруновой [1], на промышленных предприятиях РФ в настоящее время ежегодно образуется 7 млрд т техногенных отходов.

Только в металлургической промышленности [2] ежегодно складировается более 95 млн т шлаков [3]. В шлаковых отвалах комбинатов «Североникель» и «Печенганикель» накоплено около 50 млн т шлаков. Общее количество медных шлаков ЗАО «Карабашмедь» составляет 20 млн т. Большое количество различных видов шлаков образуется на медеплавильных заводах ООО «УГМК-холдинг», только на СУМЗ оно составляет около 20 млн т. Количество лежалого клинкера цинкового производства на заводе «Электроцинк» во Владикавказе составляет более 2 млн т.

В связи с этим в отвалах и шламохранилищах страны накоплено около 80 млрд т только твердых отходов. Под полигоны для хранения отходов ежегодно отчуждают 10 тыс. га пригодных для сельского хозяйства земель. Суммарная ценность металлов, накопленных российской горно-металлургической отраслью, в 4 раза превышает стоимость этих металлов в недрах [4–6]. Под складирование горнопромышленных отходов в настоящее время занято свыше 500 тыс. га земель по всей России, а негативное воздействие их на окружающую среду проявляется на территории, превышающей эту площадь в 10–15 раз.



Рис. 1. Разгрузка медеплавильных шлаков

Классификация техногенного сырья. Существует классификация техногенных месторождений и сырья [7], а также отдельных его видов, например, шлаков медеплавильных производств [8]. Предлагается своя, достаточно простая классификация техногенного сырья горно-металлургической отрасли по обогатимости и физико-химическим свойствам, основанная на наличии в нем основных полезных компонентов и сходного минерального состава. Исходя из этого, техногенное сырье предлагается классифицировать на:

- сульфидные хвосты обогатительных фабрик;
- шлаки медеплавильных производств;
- клинкер цинкового производства;
- подотвальные воды цветной металлургии;
- хвосты гравитации золота;
- шламовые хвосты железорудных фабрик;
- шлаки металлургических производств черной металлургии;
- шламовые хвосты обогащения фабрик по переработке руд редких металлов;
- красные шламы алюминиевой промышленности;
- отходы переработки углей и золы ГРЭС;
- отходы переработки нерудного сырья;
- нетрадиционные отходы.

Авторы не претендуют на полноту классификации техногенного сырья и предполагают, что данная классификация будет со временем расширяться и дополняться.

Сульфидные хвосты обогатительных фабрик – это отходы, образовавшиеся при переработке медных, медно-цинковых и медно-молибденовых руд. Основные минералы таких хвостов – это сульфиды, в частности пирит, а также недоизвлеченный халькопирит (первичный), и вторичные минералы меди – ковеллин, борнит, теннантит. Также в сульфидных хвостах могут присутствовать окисленные минералы меди, такие как малахит и хризоколл. Из минералов цинка в таких хвостах находится обычно сфалерит, из минералов молибдена – молибденит. Иногда в них присутствуют пирротин и арсенопирит. Также хвосты содержат золото и серебро. Особенностью сульфидных хвостов обогатительных фабрик является их быстрая окисляемость с образованием окисленных и водорастворимых минералов меди, например, хальконтита. Наличие таких минералов препятствует возможности перерабатывать такие хвосты по любым обогатительным технологиям, в том числе флотационным. Для переработки сульфидных хвостов используются гидрометаллургические и комбинированные процессы.

Шлаки медеплавильных производств образуются в результате плавки медных концентратов на черновую медь. Медные шлаки бывают печными и конвертерными. Печные шлаки обычно являются отвальными и содержат медь в количестве 0,4–0,8%. В настоящее время практически на всех предприятиях мира данные шлаки дообогащают методом флотации, как и богатые конвертерные шлаки, содержание меди в которых доходит до 3–5%. Особенностью медеплавильных шлаков является их повышенная твердость и хрупкость, которую обеспечивает основной минерал шлака – фаялит, представляющий собой неприродные формы стекла. Обогащаемость таких шлаков значительно зависит от времени их охлаждения.

Клинкер цинкового производства образуется после вельцевания окисленного цинксодержащего материала на предприятиях, получающих готовую цинковую продукцию. Клинкер представляет собой зернистый материал крупностью менее 25 мм. Клинкер – это многокомпонентный продукт, содержащий в большей степени железо и углерод. Из полезных элементов в нем содержатся цинк, медь, золото и серебро, а также кадмий. Также большую долю клинкера (около 10% каждый) составляют шлакообразующие оксиды кальция, кремния, магния и алюминия. Существуют «сухие» и «мокрые» схемы переработки клинкера, которые позволяют извлекать медь и углерод, а также неметаллическую часть клинкера и возвращать его обратно в процесс вельцевания.

Подотвальные воды цветной металлургии. В составе техногенных вод и стоков горно-обогатительных комбинатов, представленных шахтными, карьерными подотвальными водами и жидкими хвостами обогащения, выявлены ионы меди, цинка, железа, марганца, свинца, кальция, магния в виде растворимых хлоридов, сульфатов и прочих компонентов. Практически все горно-металлургические компании для удаления тяжелых цветных металлов из рудничных вод и стоков используют метод химического осаждения (нейтрализации) доступными дешевыми реагентами, такими как известковое молоко – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или кальцинированная сода – Na_2CO_3 . Осадки ней-

трализации представляют собой поликомпонентные металлошlamы, которые далее не используют, а подвергают захоронению вместе с ценными компонентами. Чаще эти осадки складывают на открытых площадках, создавая дополнительные техногенные нагрузки на экологию [1].

Хвосты гравитации золота – это отходы, оставшиеся от переработки россыпных месторождений золота с применением методов гравитации, как в стационарном исполнении, например, на промприборах, так и после дражной отработки золотосодержащих песков. Эти техногенные образования являются наиболее старыми и уже частично переработанными. Основным методом их переработки также гравитационное обогащение с последующим цианированием. Для этого используют центробежные концентраторы нового поколения.

Шламовые хвосты железорудных фабрик. В России основу разрабатываемых месторождений составляют магнетитовые руды. Хвосты 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 либо на использовании высокоградиентной магнитной сепарации, либо флотации аминами. Отличительной особенностью гематитовых хвостов является их высокая шламуемость.

Шлаки металлургических производств черной металлургии – это продукты разделения, получаемые в результате плавки железорудной шихты на чугун и сталь. 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 [9, 10] не могут быть использованы в строительной промышленности, их перерабатывают в основном с целью извлечения металла, содержащегося в виде скрапа, корольков и оксидов.

Мартеновские шлаки, в сравнении с доменными, 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%). Ввиду неравновесных условий образования шлаки обладают специфическими свойствами – высокой абразивностью, наличием корольков металла, морфометрическими параметрами зерен и т. д., определяющими особенности их переработки.

Шламовые хвосты обогащения фабрик по переработке руд редких металлов. Под этим видом техногенных образований понимают достаточно широкий спектр хвостов обогатительных фабрик. Это хвосты оловянных обогатительных фабрик, шlamы обогащения хрома и никеля, а также вольфрамсодержащих и тантало-ниобиевых руд. К ним также относятся хвосты литиевых и титан-циркониевых производств. Отличительной особенностью таких хвостов является именно их крупность. Материал хвостов часто состоит из зерновой и шламовой части. При этом зерновая часть содержит сростки полезных минералов с пустой породой, а шламовая часть представлена только раскрытыми минералами, крупность частиц которых часто составляет 10–20 мкм и менее. Для таких частиц использование традиционных методов обогащения в обычных режимах неэффективно. Именно подбор специальных режимов работы обогатительного оборудования, добавка специфических реагентов характерны для процессов переработки шламовых фракций отходов обогатительных фабрик, перерабатывающих руды редких металлов.

Красные шlamы – это отходы алюминиевого производства, а именно процессов спекания и гидрOMETALLургической переработки глинозема с использованием процесса Байера. Состав и крупность красных шlamов в значительной степени зависят от исходного сырья, бокситов или нефелинов. Это техногенное сырье является экологически опасным, так как имеет высокую щелочность. В его состав входят вторично образованные минералы, такие как гематит, шамозит, гетит, кальцит и сложные алюмосиликаты. Крупность частиц доходит до 1 мкм. Кроме того, часто в состав красных шlamов входит небольшая доля магнетита, в кристаллической решетке которого часть атомов железа замещена скандием и РЗМ. Сложность переработки красных шlamов в первую очередь заключается в том, что для предотвращения текучести материала при хранении в шлам добавляют большое количество клейкого вещества, которое при переработке образует флоккулы и препятствует селективному разделению минералов и соединений.

Отходы переработки углей и золы ГРЭС. Золо ГРЭС – это продукты горения угля на электростанциях. Золо ГРЭС хранятся в водных шламохранилищах или сухих золоотвалах. Химический состав зол ГРЭС представлен оксидами кремния, алюминия, железа, кальция и магния, а также остаточным углеродом. В небольших количествах в золе присутствуют благородные металлы: золото, платина, палладий. Важным и дорогим материалом зол ГРЭС являются алюмосиликатные полые микросферы, которые обычно плавают на поверхности шламохранилища, так как имеют удельный вес меньше воды.

Отходы переработки нерудного сырья. К нерудному сырью можно отнести полевые шпаты, кварцевые пески, глины, пригодные для получения бентонита, природные сорбенты, такие как цеолиты или шунгиты. Доломиты и известняки используют для производства цемента и флюсов. Последние в основном применяют полностью, без накопления отходов. Отходами переработки нерудного сырья обычно является кварц различной крупности и состава примесей. Переработка его до получения строительного или бутылочного кварцевого песка должна учитывать особенности вещественного состава песка и требования потребителей.

Нетрадиционные отходы. К этой категории техногенного сырья можно отнести многие материалы, полученные в ходе ведения процессов как в горно-металлургической отрасли, так и в других производственных сферах, например, технология флотационного извлечения концентрата благородных металлов из медьэлектролитных шламов или комплексная технология переработки выносов металлообработки с получением вольфрамсодержащих тонких порошков.

Все эти техногенные отходы объединяет то, что они могут быть переработаны или уже перерабатываются наиболее дешевыми методами обогащения.

Минеральный состав техногенного сырья является ключевой позицией в процессе разработки технологий его обогащения. С точки зрения минерального состава техногенное сырье является сложным полиминеральным веществом с различными текстурно-структурными свойствами и взаимоотношениями минералов. Например, основные отличия сульфидных хвостов от исходных руд обусловлены тем, что в поверхностных условиях сульфидные хвосты под действием атмосферной влаги и воздуха, из-за малой крупности зерен (размеры большинства зерен минералов, слагающих сульфидные хвосты, менее 0,1 мм) подвергаются интенсивному выветриванию. В результате чего происходит образование целого ряда вторичных минералов меди, цинка и свинца. В хвостах появляются сульфиды (халькозин и ковеллин), сульфаты (халькантит, госларит и англезит), карбонаты (малахит и азурит), оксиды (куприт, цинкит, гематит), а также переходные формы и полиморфные модификации этих минералов. Характерный вид сульфидов меди, находящихся в сульфидных хвостах обогатительных фабрик, приведен на рисунке 2.

Ценные компоненты техногенного сырья в большинстве случаев находятся в виде тонких зерен соединений, образующих тесные взаимосвязи с породными минералами. В ряде случаев минералы в техногенном сырье имеют свойства и состав, отличающиеся от природных. Особенно это касается минералов, выявленных в пирометаллургических процессах.

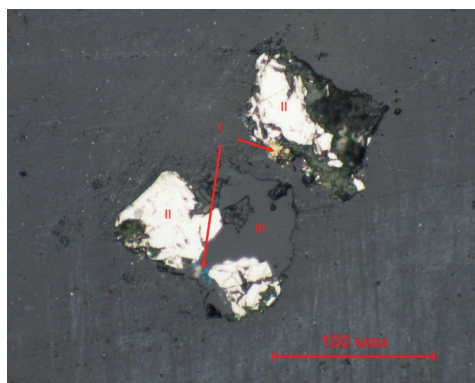


Рис. 2. Микровключения халькопирита и ковеллина среди зерен пирита и нерудных минералов в отвальных хвостах Левобережного месторождения

Инновационными направлениями повышения технологических показателей обогащения отвальных шлаков медеплавильных заводов являются медленное охлаждение шлака и его ультратонкое измельчение в процессе обогащения.

В медленно охлажденных шлаках (МОШ) медь в основном представлена вторичными минералами, массовая доля сульфидов которых составляет 65–78%. Массовая доля меди, связанной с первичными минералами, в медленно охлажденных шлаках составляет 4,1–17,6%, в металлической форме – 9,9–12,9% и с ферритами – 2,2–9,9%. В процессе медленного охлаждения в минеральном составе шлака происходят существенные изменения, основными из которых являются перекристаллизация шлака со значительным укрупнением зерен медных минералов и переход первичных минеральных форм во вторичные, более богатые и легкообогатимые. Благодаря этому по разработанной в ОАО «Уралмеханобр» флотационной технологии были получены высокие технологические показатели (табл.) по переработке шлаков.

Таблица

Технологические показатели обогащения МОШ при различном значении pH пульпы

Наименование продукта	Выход, %	Массовая доля меди, %	Извлечение меди, %
Флотация шлака в сильнощелочной среде (при pH более 8 ед.)			
Медный концентрат	3,58	10,13	51,80
Отвальные хвосты	96,42	0,35	48,20
Исходный шлак	100,00	0,71	100,00
Флотация шлака в слабощелочной среде (при pH менее 8 ед.)			
Медный концентрат	1,77	27,35	68,18
Отвальные хвосты	98,23	0,23	31,82
Исходный шлак	100,00	0,71	100,00

Шламовые хвосты Магнитогорского металлургического комбината (ММК). На основании анализа результатов минерального состава и степени раскрытия минералов в шламовых хвостах ММК была разработана схема их обогащения. 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 кондиционного железного концентрата. 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%. Таким образом, из железосодержащих шламовых хвостов ММК получен готовый суммарный железный концентрат с выходом 25,5%, содержанием железа общего 59%, извлечением – 52,24%.

Выводы. Приведена новая классификация техногенного сырья по обогатимости. Классификация и технологические схемы обогащения основываются на особенности минералов техногенного сырья и их крупности. Предложенный подход позволил в том числе разработать и внедрить технологии переработки медленно охлажденного медеплавильного шлака АО «СУМЗ» и шламовых хвостов Магнитогорского металлургического комбината.

Список литературы

1. Экологически ориентированная переработка горнопромышленных отходов / под ред. В. А. Чантурия и И. В. Шадруновой. М.: Спутник+, 2018. 200 с.
2. Газалеева Г. И., Мамонов С. В., Братыгин Е. В., Ключников А. М. Проблемы и их решения при обогащении техногенного сырья // Тр. Конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: Уральский рабочий, 2017. С. 18–27.
3. Официальный сайт Министерства природных ресурсов и экологии РФ. URL: <http://www.nmrg.gov.ru>.
4. Демин Б. Л., Сорокин Ю. В., Зимин А. И. Техногенные образования из металлургических шлаков как объект комплексной переработки // Сталь. 2000. № 11. С. 99–102.
5. Чантурия В. А. Прогрессивные технологии обогащения руд комплексных месторождений благородных металлов // Геология рудных месторождений. 2003. Т. 45. № 4. С. 321–328.
6. Чантурия В. А., Козлов А. П. Инновационные процессы глубокой и комплексной переработки техногенного минерального сырья // Тр. Конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: Уральский рабочий, 2014. С. 2–8.
7. Шадрунова И. В., Волкова Н. А., Мастюгин С. А. и др. Технологические, экономические и экологические аспекты переработки техногенного сырья горно-металлургических предприятий Урала // Экология и промышленность России. 2013. № 8. С. 16–21.
8. Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Теория пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1993. 207 с.

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА ПРЯМОЙ АКТИВАЦИЕЙ УГЛЯ ШУБАРКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

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

В процессах прямой гидрогенизации углей для снижения технологических параметров процесса применяются различные катализаторы [1]. В настоящее время в разрабатываемых способах в качестве катализаторов применяют активные композиции на основе молибдена. Однако молибден дорог, ресурсы его ограничены, а расходы в процессе гидрогенизации из-за быстрой дезактивации велики.

Впервые для переработки легкого углеводородного сырья в высокооктановые компоненты моторных топлив предложено использовать цеолитные нанокompозитные катализаторы, модифицированные цинком, медью, железом, молибденом, никелем и вольфрамом. Широкое внедрение полученных результатов позволит полностью утилизировать и перерабатывать легкое углеводородное сырье в высококачественные моторные топлива, автомобильные бензины марок «Евро-4» и «Евро-5» с низким содержанием серы и других вредных микропримесей, что значительно улучшит экологию и социальное положение в Республике Казахстан. Катализаторы на основе железа экономически выгодны, так как они показывают достаточно высокую активность, дешевы и в случае использования в этих целях отходов металлургического производства экологически более предпочтительны. В последние годы ведутся активные работы по синтезу нанокompозитных катализаторов для органического синтеза и нефтехимии. Так, в лаборатории катализа нанесенными металлами и их оксидами Института органической химии РАН ведется разработка новых типов катализаторов на основе нанесенных наночастиц металла с модифицированными адсорбционными и каталитическими свойствами. Одним из них является Pd/HZSM-5 – катализатор селективного гидрирования бензола в смеси ароматических углеводородов. Сообщается о синтезе в Томском политехническом университете цеолитных нанокompозитных катализаторов для переработки газоконденсатных и попутных нефтяных газов в высокооктановые бензины марок «Евро-4» и «Евро-5» [2].

Целью данной работы является получение сорбента парогазовой активацией угля Шубаркольского месторождения.

В качестве носителя для катализатора использовали угольный сорбент, полученный парогазовой активацией твердого углеродного материала (ТУМ) из угля Шубаркольского месторождения со следующими характеристиками (%): $A^{daf} - 3-5$; $S^{daf} - 0,3-0,44$; $V^{daf} - 43,0-45,4$; $C - 73,6-76,9$; $H - 5,35-5,8$, фракция 1–4 мм. Высокое содержание летучих соединений этого угля при надлежащей обработке должно обеспечивать высокую пористость продукта. ТУМ получали термической обработкой угольной фракции 3–5 мм при температуре 650 °С без доступа воздуха, при этом удаляли летучие составляющие. Активацию полученного материала осуществляли в той же установке при температурах 800 и 850 °С с подачей пара из парогенератора.

Классическая схема получения активированных углей (АУ) состоит из двух стадий – карбонизации и активации. Карбонизацию углеродсодержащего сырья обычно проводят при температурах от 500 до 650 °С. Принцип активирования состоит в том, что углеродсодержащий материал подвергают селективной термической обработке в соответствующих условиях, в результате которой образуются многочисленные поры, щели и трещины и увеличивается площадь поверхности пор на единицу массы. В технике используют химические и парогазовые способы активирования. Для активирования газами обычно используют кислород воздуха, водяной пар и диоксид углерода при температуре 800–1000 °С, при этом можно получать АУ с заданными свойствами. С использованием традиционных методов (дробление, квартование, фракционирование, сушка, определение зольности и влажности) проведена подготовка необходимого количества угля Шубаркольского месторождения с размером частиц 1–4 мм для последующей активации и на-

несения на полученный угольный сорбент никель- и железосульфидных каталитических добавок. В последние годы в промышленности применяют метод прямой активации каменных углей, при котором исключается стадия карбонизации. При этом некоторое снижение качества получаемого сорбента компенсируется затратами на его производство.

В представленной работе проведена активация исходного угля, при которой процесс протекает практически в одну стадию. Следует отметить, что данный метод более пригоден для установок циклического типа. Эксперименты проведены с использованием установки (рис.), состоящей из кварцевого реактора 1 высотой 400 мм, диаметром 40 мм. В нижней части реактора имеются внутренние выступы, на которые помещается шамотная перегородка 2 с отверстиями диаметром 0,5 мм для удержания угольного материала. В нижней части реактора расположен вход для активирующего газа 6, верхняя часть закрыта пробкой с кварцевым карманом для термопары 5 и газоотводной трубкой 7. Реактор обогревается керамической печью 4 длиной 300 мм и внутренним диаметром 50 мм. Питание печи осуществлено через регулируемый трансформатор АОСН-20-220-75 УХЛ4 (9). Температура печи регулируется блоком управления 8, состоящим из измерителя-регулятора 2ТРМ-1 и пускового реле АС-3. Максимальный нагрев печи не выше 1000 °С. Количество вырабатываемого пара регулируется нагревателем парогенератора.

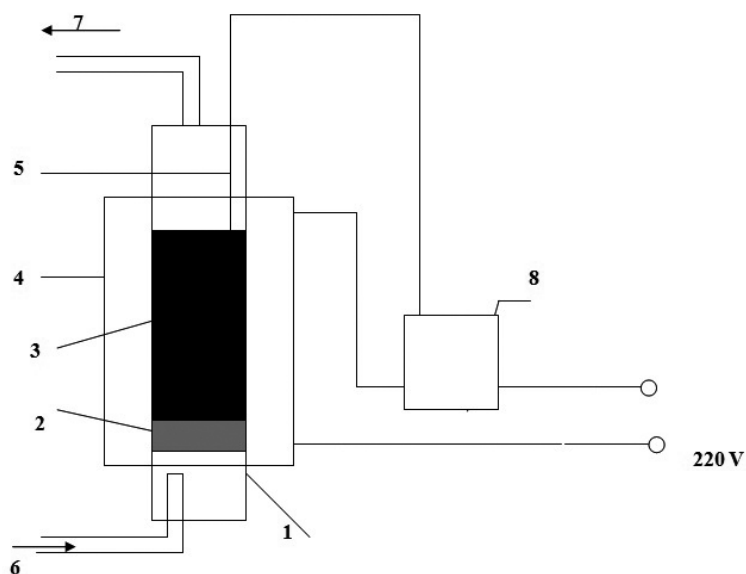


Рис. Схема лабораторной установки активирования угля:

1 – реактор, 2 – пористая перегородка, 3 – угольный материал, 4 – трубчатая печь, 5 – термопара ХА, 6 – вход активирующего газа, 7 – газоотводная трубка, 8 – блок управления

С целью определения оптимальных условий получения угольного сорбента в условиях прямой активации, сырье высушивали при температуре 120 °С в течение 3 часов, загружали 150 граммов в реактор и после подключения всех систем включали нагрев печи. По достижении температуры внутри реактора 800 °С в реактор подавали пар из парогенератора в течение 1–2 часов, при этом отходящие летучие вещества конденсировали в приемной колбе, охлаждаемой водой, а образующиеся газы удаляли с паром. По окончании времени активации нагрев и подачу пара прекращали, температуру снижали до 300–400 °С, после чего печь опускали, реактор охлаждали до комнатной температуры.

После эксперимента твердый продукт взвешивали, определяли его выход, степень обгара и насыпную плотность. Известно, что зольность, насыпная плотность и средний диаметр частиц линейно связаны со степенью обгара при активации. В таблице приведены данные, характеризующие степень активации угольного материала по его обгару, зольности и насыпной плотности.

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что для данного метода оптимальными параметрами являются температура 850 °С и продолжительность активации 60 минут. Анализ полученных продуктов проводили по методикам, описанным в [3].

Условия активации и характеристика полученных сорбентов

№ п/п	Режим получения сорбента			Зольность, %	Насыпная плотность, г/дм ³	Сорбционная емкость по метиленовому голубому, мг/г
	температура, °С	продолжительность активации, ч	обгар, %			
1	800	1	53,2	7,9	46,3	85
2	850	1	68,4	9,1	42,2	105

Таким образом, найдены оптимальные условия получения угольного сорбента из твердого углеродного материала угля Шубаркольского месторождения в условиях прямой активации. Полученный сорбент в дальнейшем использован для синтеза нанокompозитного катализатора.

Список литературы

1. Абрамян А., Беклемышев В., Вартапов Р. и др. Нанокатализаторы в топливе для транспорта. Нано без границ // Наноиндустрия. 2007. С. 26–28.
2. Мурзагалеев Т. М., Восмериков А. В., Головки А. К. Превращение тяжелого углеводородного сырья в присутствии цеолитных катализаторов различного структурного типа // Известия ТПУ. 2011. Т. 319. № 5. С. 113–116.
3. Колышкин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. М.: Химия, 1972. С. 52–54.

УДК 669.054.82+669.2

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНО-КАРБОНАТНЫХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

А. М. Амдур¹, С. А. Федоров²

*(1 – Уральский государственный горный университет,
г. Екатеринбург, Россия, engineer-ektb@rambler.ru;*

2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, saf13d@mail.ru)

Большая доля мировых запасов золота сосредоточена в техногенных отходах. В России ресурсный потенциал техногенных золотосодержащих объектов оценен как 55–60% от объемов добытого в стране золота [1]. В таких материалах золото часто представлено микродисперсными частицами. Реализация разработанного способа извлечения микродисперсного золота в запатентованном устройстве [2], включающего нагрев материала, расплавление, измельчение после охлаждения и обогащение гравитационными способами, на примере упорных карбонатно-силикатных материалов, показала, что золото переходит в свободное состояние, заметно увеличиваются его частицы. Это позволяет существенно повысить его извлечение гравитационными методами особенно при сужении классов крупности частиц и раздельном обогащении узких фракций. При цианировании материала после термообработки золото извлекается практически полностью [3]. Однако при плавлении техногенного материала получается значительное количество шлака, который также необходимо утилизировать.

Цель настоящей работы: разработать схему комплексной и экологически безопасной переработки золотосодержащих силикатно-карбонатных хвостов обогащения.

Изучение минерального состава проводили на растровом электронном микроскопе JSM 639LV, оборудованном энергодисперсионным анализатором EDS X-max 80. Химический состав шлака определен на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 (Институт геологии и геохимии УрО РАН, аналитик Кисилева Д. В.).

Исследуемый материал состоит из (масс. %): кальцита (45,8), кварца (18,5), доломита (12,5), плагиоклаза (9,2), мусковита (5,9), гетита и гематита (4,5), пирита и арсенопирита (3,6). Золото

ассоциировано с пиритом и арсенопиритом, в меньшей мере – с кварцем и оксидами и гидроксидами железа. Преобладающий размер частиц менее 10 мкм. Оно содержит примеси Pd (1,9–23,7%), Hg (2,5–3,8%), Pt (до 41%).

Шлак после плавления представляет собой однородную стекловидную массу темно-бурого цвета. В химическом составе шлака преобладают SiO_2 , CaO и Al_2O_3 при CaO/ SiO_2 около 0,6 с небольшим содержанием Cu, Zn, Pd и As (табл. 1). Практически весь шлак состоит из стекла.

Таблица 1

Химический состав шлака, полученного после плавления при 1300 °С силикатно-карбонатного материала (в масс. %)

Макрокомпоненты		Микрокомпоненты	
Оксид	Содержание	Элемент	Содержание
SiO_2	38,83	Ni	0,002
Al_2O_3	18,3	Cu	0,028
TiO_2	0,46	Zn	0,013
Fe_2O_3	7,6	As	0,046
FeO	3,86	Mo	0,001
MgO	4,5	Sb	0,009
CaO	23,4	Pb	0,009
MnO	0,43	Au, г/т	2,3
K_2O	1,85	Ag, г/т	13,8
Na_2O	0,84	Pd, г/т	1,7
P_2O_5	0,098	Pt, г/т	0,05
SO_3	0,098	Cd, г/т	0,5
Σ	100,17		

Помимо стекла, в шлаке присутствуют два минерала, суммарное количество которых не превышает 4% от общего объема: оксид железа и сплав Cu и Zn. Оксид железа образует зерна изометричной формы (рис.), мелкие кристаллы и их срастания в форме дендритов, размеры которых редко превышают 30 мкм. Минерал содержит (в масс. %) примеси Mg (5–6), Al (2–3) и Mn (1). Сплав Cu-Zn, содержащий 62,2 масс. % Cu и 35,0 масс. % Zn, встречается в виде единичных зерен неправильной формы в пористой матрице размерами 15–20 мкм. Он также содержит примеси никеля (0,8 масс. %) и железа (1,9 масс. %).

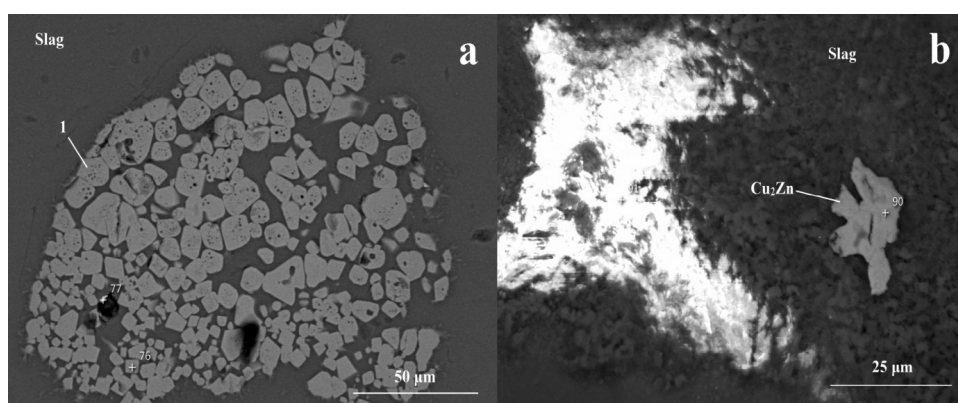


Рис. Минералы в шлаке после плавления силикатно-карбонатного техногенного материала: скопление зерен оксида железа (а); зерно сплава Cu-Zn неправильной формы (b) в пористой массе (снимки в режиме BSE)

Варианты использования любых техногенных образований и, в частности, шлаков должны в первую очередь базироваться на анализе возможного влияния на окружающую среду. С этой целью провели сравнение химического состава шлака с ориентировочно допустимыми концентрациями (ОДК) для почв [4, 5]. Содержание Cu, As, Sb, S, Mn превышает установленные нормы,

количество Pb и Zn находится в допустимых пределах для нейтральных почв. При продувке расплава воздухом, для флотации и укрупнения дисперсных капель золота, сера и мышьяк перейдут в газовую фазу. Для их улавливания установка [2] должна быть оборудована газоочистительной системой, включающей пылеочистку, очистку от CO₂ и две стадии очистки от SO₂, SO₃, As₂O₃. Однако удалить Cu, Sb, Mn из шлака экономически оправданными способами не удастся.

Применение исследуемого шлака для закладки открытых карьеров и других нарушенных земель этого же типа запрещено в соответствии ГОСТ 15.5.1.03–86 «Охрана природы (ССОП). Земли. Классификация вскрышных и вмещающих пород для биологической рекультивации земель» [6], а также ГН 2.1.7.2511-09 [4] и ГН 2.1.7.020-94 [5] (гигиенические нормативы, установленные Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека) из-за превышения норм ОДК компонентами Cu, Sb, Mn и преобладающим содержанием стекла в шлаке. По этим причинам шлак нельзя применять в дорожном строительстве и сельском хозяйстве. Но его можно использовать при закладке горных выработок в качестве заполнителя закладочных смесей вместе с вскрышными и пустыми породами месторождений. Так утилизируют сталеплавильные и конвертерные шлаки [7, 8].

Шлак после концентрирования золота гравитационными способами находится в виде дисперсного порошка фракции –0,071 мм. Ветер будет легко разносить его со шлакоотвалов, загрязняя атмосферный воздух и уничтожая плодородный почвенный слой [9]. Одним из вариантов утилизации является его использование в производстве цемента и закладочных смесей для горных выработок [7].

В цементной промышленности металлургический шлак применяют в качестве корректирующей добавки [10]. Преимущественно используют регламентированный ГОСТом 3476-74 [11] гранулированный доменный шлак, реже – шлаки цветной металлургии [10]. ГОСТами и предприятиями-производителями цемента установлены нормативы по химическому составу шлака и критерии его качества. Используют 4 критерия, два из которых отражены в ГОСТах: модуль основности, модуль активности, коэффициент основности по ГОСТ 31108-2003 и коэффициент качества по ГОСТ 3476-74. Модуль основности указывает на устойчивость шлака к известковому распаду, модуль активности отвечает за скорость затвердевания шлака в измельченном состоянии при взаимодействии с водой: чем выше модуль, тем быстрее шлак затвердевает. Для оценки этой активности введен критерий качества по ГОСТ 3476-74, по которому выделены 3 сорта шлака. Коэффициент по ГОСТ 31108-2003 определяет основность шлака, для любого сорта шлака он должен быть больше 1. Рассчитанные показатели для исследуемого шлака приведены в таблице 2.

Таблица 2

Критерии качества исследуемого шлака

Критерий	Расчетная формула	Расчетные показатели	Требования ГОСТ	Расчетные показатели с добавкой СаО
Модуль основности	$M_o = \frac{Ca + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$	0,49	Не нормируется	0,70
Модуль активности	$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	0,47	Не нормируется	0,47
Коэффициент по ГОСТ 31108-2003 [12]	$K = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	0,72	Не менее 1,00	1,03
Коэффициент качества по ГОСТ 3476-74	$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{SiO_2 + TiO_2}$	1,18	Не менее 1,20	1,48

Из таблицы 2 следует, что шлак не отвечает двум критериям: коэффициенту качества по ГОСТу 3476-74 и коэффициенту по ГОСТ 31108–2003. По химическому составу (в том числе и содержанию примесей) шлак соответствует требованиям. Для того чтобы шлак удовлетворял всем критериям, в исходную шихту следует добавить 12 масс. % СаО. Близкий по составу магнитогорский литейный шлак применялся для производства шлако-ангидритового цемента.

Таким образом, предложена схема экологически безопасной комплексной переработки золотосодержащих силикатно-карбонатных хвостов обогащения путем тепловой обработки, которая

позволяет извлекать микродисперсное золото и использовать образующийся шлак при закладке горных выработок в качестве заполнителя закладочных смесей и в цементной промышленности в виде корректирующей добавки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24081\19.

Список литературы

1. Кузнецова И. В., Сафронов П. П., Моисеенко Н. В. Вещественно-минеральная характеристика техногенных россыпей – потенциальных источников благородного металла (на примере Нижнеселемджинского золотоносного узла Приамурья, Россия) // Георесурсы. 2019. 21 (1). С. 2–14.
2. Пат. РФ № 161572. Устройство для обогащения золотосодержащего минерального материала / Амдур А. М., Апакашев Р. А., Давыдов С. Я., Матушкина А. Н. Заявл. 28.07.2015. Оpubл. 27.04.2016. Бюл. № 12.
3. Матушкина А. Н., Амдур А. М., Цыпин Е. Ф. Показатели обогащения материала преобладанием тонкодисперсного золота до и после тепловой обработки на примере силикатно-карбонатной руды // Цветные металлы. 2016. № 12. С. 9–13.
4. ГН 2.1.7.2511-09. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. М.: Роспотребнадзор, 2009. 12 с.
5. ГН 2.1.7.020-94. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах. Дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК № 6229–91. М.: Госкомсанитариздат, 1995. 3 с.
6. ГОСТ 15.5.1.03–86. Охрана природы (ССОП). Земли. Классификация вскрышных и вмещающих пород для биологической рекультивации земель. М.: ИПК Издательство стандартов, 1986. 5 с.
7. Шаповалов Н. А., Загороднюк Л. Х., Тикунова И. В., Шекина А. Ю. Рациональные пути использования сталеплавильных шлаков // Фундаментальные исследования. 2013. № 1–2. С. 439–443.
8. Трубкин И. С., Зубков А. А. Закладочные смеси для горных выработок с применением конвертерных шлаков ММК и хвостов обогащения медно-серных руд // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. 2007. № 3. С. 12–14.
9. Макаров А. Б. Техногенно-минеральные месторождения, условия их формирования и особенности воздействия на окружающую среду // Геология и полезные ископаемые Урала. Екатеринбург: УГГУ, 2012. С. 146–162.
10. Производство цемента. М.: Бюро НДТ, 2015. 293 с.
11. ГОСТ 3476-74. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цемента. М.: Издательство стандартов, 1988. 6 с.
12. ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные. Технические условия. М.: ФГУП ЦППП, 2004. 14 с.

УДК 661.8'065

ПОЛУЧЕНИЕ SiO_2 ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

*Н. П. Шапкин, А. В. Таскин, И. Г. Хальченко, А. Л. Шкуратов, Д. Р. Федотов
(Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия, taskin@yandex.ru)*

Золошлаковые отходы ТЭС, складированные на золоотвалах, чаще всего относят к трудно утилизируемым ввиду их сложного минералогического и химического составов и того, что имеющиеся технологии зачастую оказываются экономически неэффективными при попытках их применения в местах складирования ЗШО. Несмотря на то, что данный вид отходов относится к малоопасным, в России их накоплено более 1,7 млрд т, а площадь, занимаемая золоотвалами, превышает 25 тыс. га и фактически исключена из хозяйственной деятельности на несколько десятилетий. В связи с этим утилизация золошлаковых отходов ТЭС, накопленных на золоотвалах, является для РФ актуальной и неотложной задачей.

В работе исследовалась зола с золоотвала Приморской ГРЭС. Сплавлением золы с гидроксидом и карбонатом натрия была получена смесь силиката натрия и оксидов сопутствующих металлов. Выщелачиванием плава водой выделен концентрированный раствор силиката натрия, из которого после обработки концентрированной соляной кислотой до рН 1–1,5 выпал гель кремниевой кислоты. После прогрева гель отфильтровывали, промывали 5%-ным раствором со-

ляной кислоты, сушили и нагревали до температуры 400–500 °С. Получен продукт с содержанием оксида кремния 95–96%, с удельной поверхностью 460 м²/г. Определены физико-химические характеристики полученного оксида кремния с использованием методов ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота и адсорбции метиленового синего. Проведено сравнение с физико-химическими свойствами оксида кремния, полученного из рисовой шелухи, вермикулита и тетраэтоксисилана. Показано, что полученный оксид кремния по своим параметрам не уступает вышеперечисленным оксидам.

Получение пористых материалов с бимодальным распределением пор является технически важным для конструирования твердых подложек гетерогенного катализа [1–4]. Обзор методов получения оксида кремния для различных целей представлен в работе [5]. Хорошо известно, что структура, пористость, морфология и физические свойства силикагелей, полученных золь-гель методом, определяются параметрами самого процесса. На золь-гель процесс значительно влияет природа исходного вещества, температура и водородный показатель. Наиболее часто используемым исходным силаном является тетраэтоксисилан [8], при этом был получен силикагель с удельной поверхностью $S_{\text{ВЕТ}}$ от 600 до 800 м²/г и распределением по размерам пор от 3,5 до 5,0 нм. При использовании фурфуролового спирта были получены силикагели с бимодальным распределением пор от 2–3 до 12–15 нм [9]. В этих случаях были получены оксиды кремния с достаточно организованной структурой.

Не менее важна задача получения оксидов кремния из доступных материалов. Ранее получен гель кремниевой кислоты кислотным гидролизом вермикулита [10], в этом случае определяющим фактором была слоистая структура исходного минерала. Полученные сорбенты обладали высоко-развитой поверхностью. Удельная поверхность вермикулита, обработанного концентрированной соляной кислотой, достигала 600–650 м²/г. Также оксид кремния с достаточно хорошими физико-химическими характеристиками был получен прокаливанием рисовой шелухи [11]. Удельная поверхность в зависимости от параметров кальцинации достигала от 300 до 1000 м²/г.

В работе [12] был получен оксид кремния обжигом рисовой шелухи с удельной поверхностью $S_{\text{ВЕТ}} = 380 \text{ м}^2/\text{г}$.

Результаты и обсуждение. Оксид кремния был извлечен из отвальной золы Приморской ГРЭС. Сплавлением золы с гидроксидом и карбонатом натрия получен силикат натрия, загрязненный оксидами сопутствующих металлов. Для уточнения параметров сплавления проведено предварительное термогравиметрическое исследование процессов плавления.

Навеску золы 10 мг размалывали с двойным количеством карбоната натрия и нагревали (10 °С в минуту) в платиновом тигле до 1000 °С (рис. 1). При 60–70 °С наблюдали уменьшение массы образца за счет выделения воды. Экстремум на кривой ДТА при температуре 504,6 °С сопряжен с выделением углекислого газа. При температуре 780 °С происходит сплавление, отсутствует изменение массы. Эти данные позволяют определить температуру начала плавления шихты. Используя этот метод, навеска золы массой 100 г была сплавлена с гидроксидом и карбонатом натрия, взятыми в соотношении 1:1:2 при температуре 900 °С.

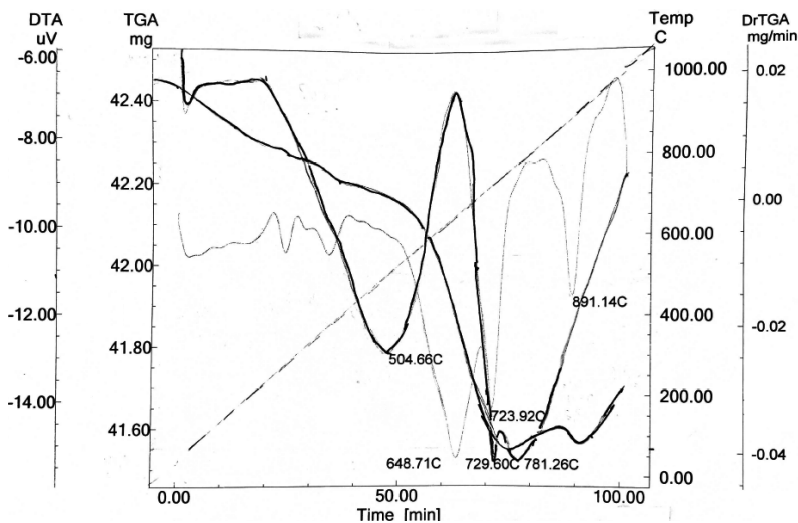


Рис. 1. Данные термогравиметрии плава золы с карбонатом и гидроксидом натрия

Данные РФА (рис. 2) показывают, что зола практически превратилась в натриевые соли кремния и алюминия. На дифрактограмме наблюдается широкая полоса, отвечающая полной аморфизации продуктов, входящих в состав золы, с сохранением отражений, отвечающих гематиту.

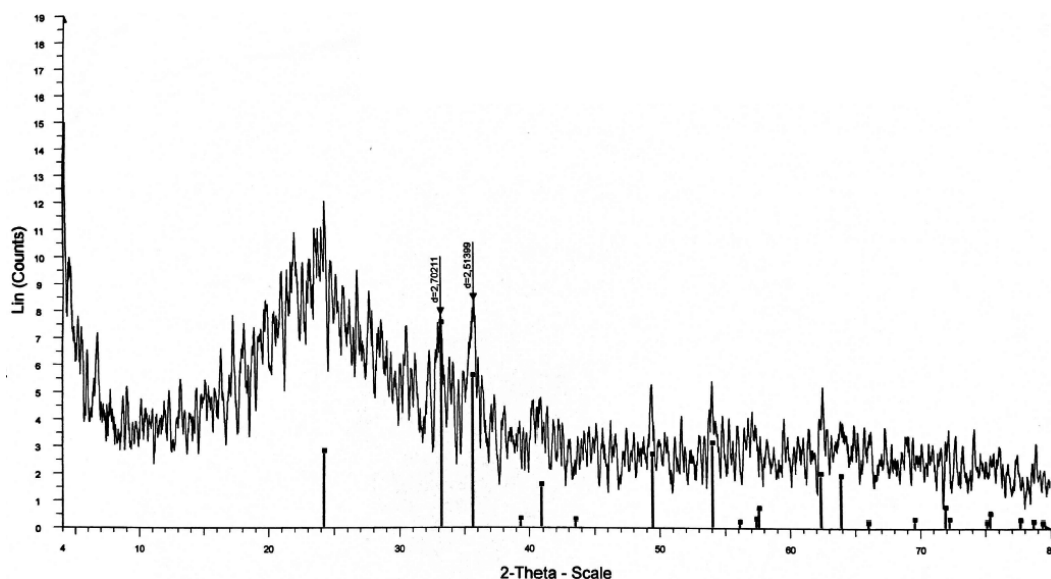


Рис. 2. Данные РФА плава золы с карбонатом и гидроксидом натрия

Сплав (100 г) золы с гидроксидом и карбонатом натрия выщелачивали водой. На этом этапе выделены два продукта: силикат натрия (продукт 1) и нерастворимый осадок – кек (продукт 2). Из водного раствора силиката натрия действием концентрированной соляной кислоты выделен гель оксида кремния, промыт 10%-ной HCl, отфильтрован и высушен. После промывания концентрированной соляной кислотой получен чистый оксид кремния (продукт 3) с содержанием 97,8% SiO₂, его ИК-спектр приведен на рисунке 3. Выход SiO₂ составил 50%. В таблице 1 приведен элементный анализ исходной золы и продуктов ее переработки.

Таблица 1

Элементный анализ исходной золы Лучегорской ГРЭС и продуктов ее переработки, %

Продукт	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO
Исходная зола	60,2	20,9	8,22	3,69	1,59	2,14	0,62	0,16
Плав золы с NaOH и Na ₂ CO ₃	26,8	16,3	26,3	—	—	—	31,1	—
Продукт 2 (кек)	42,5	27,3	29,8	—	—	—	—	—
Продукт 3 (SiO ₂)	97,8	0,85	0,48	1,3	0,24	—	0,01	0,24

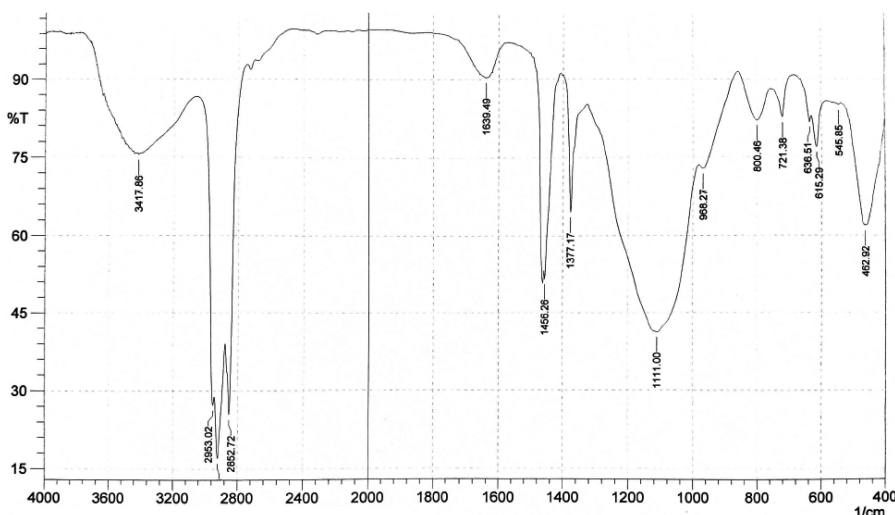


Рис. 3. Данные ИК-спектроскопии оксида кремния (продукт 3)

Физико-химические характеристики продукта 3 были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота и адсорбции метиленового синего. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнение физико-химических характеристик оксидов кремния, выделенных из разных материалов

Оксид кремния SiO ₂	$S_{уд.}$, м ² /г	$V_{уд.}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм	a_{max} , мг/г
Продукт 3	456,1	0,38	1,8–1,9, 4,0–6,1	251,0
Полученный методом [8]	87,7	0,62	3,5–4,5	–
Полученный методом [9]	212,0	0,16	~ 5,6	–
Полученный из вермикулита [10]	330,0	0,35	–	104,0
Полученный из рисовой шелухи [12]	380,0	0,21	~ 10,0	–

Выделенный из золы оксид кремния имеет бимодальное распределение пор (рис. 4). Основное количество микропор имеют диаметр 1,8–1,9 нм, но присутствуют и более крупные – 4,0–6,1 нм.

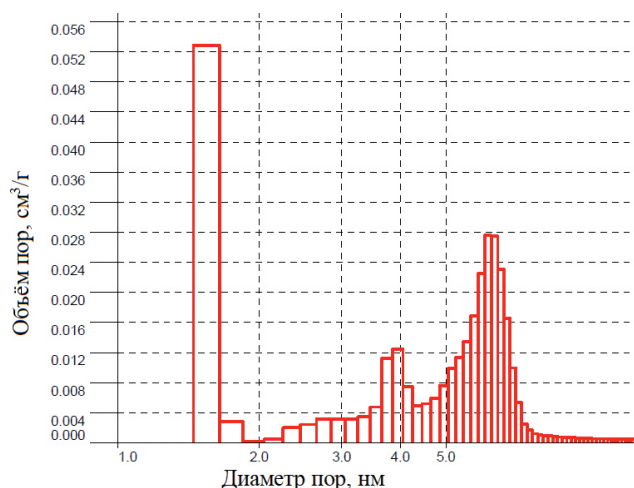


Рис. 4. Гистограмма распределения пор в продукте 3

Заключение. Таким образом, после обработки полученного сплава золы с гидроксидом и карбонатом натрия кислотой золь-гель методом выделен оксид кремния, по своим характеристикам и свойствам не уступающий получаемому из других промышленных материалов. Продукт имеет бимодальное распределение пор, что позволяет использовать его как основу высокоэффективных катализаторов переработки углеводородов. Достаточно высокое значение максимальной сорбции выделенного оксида кремния по метиленовому синему (251 мг/г) указывает на то, что данный продукт можно рекомендовать для очистки сточных вод текстильных предприятий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-24138.

Список литературы

1. Lebeau V., Parmentier J., Soulard M. et al. Organized mesoporous solids: mechanism of formation and use as host materials to prepare carbon and oxide replicas // C. R. Chimie. 2005. V. 8. P. 597–607.
2. Lu A.-H., Schüth F. Nanocasting pathways to create ordered mesoporous solids // C. R. Chimie. 2005. V. 8. P. 609–620.
3. Park H. B., Lee Y. M. Fabrication and Characterization of Nanoporous Carbon / Silica Membranes // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 477–483.
4. Moner-Girona M., Martinez E., Esteve J. et al. Micromechanical properties of carbon – silica aerogel composites // Appl. Phys. Mater. Sci. Process. 2002. V. 74. P. 119–122.
5. Siouffi A. M. Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: Facts and figures // J. Chromatography A. 2003. V. 1000. P. 801–818.
6. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, inc. 1990. 908 p.
7. Artaki I., Zerda T. W., Jonas J. Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 81. P. 381–395.

8. Fidalgo A., Ilharco L. M. The influence of the wet gels processing on the structure and properties of silica xerogels // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2005. V. 84. P. 229–235.
9. Grund S., Seifert A., Baumann G. et al. Monolithic silica with bimodal pore size distribution fabricated by self-separated sol – gel composite materials // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2006. V. 95. P. 206–212.
10. Шапкин Н. П., Майоров В. Ю., Леонтьев Л. Б. и др. Исследование сорбционных свойств модифицированного слоистого силиката // *Коллоидный журнал.* 2014. Т. 76. № 6. С. 798–804.
11. Zemnukhova L. A. et al. Composition and structure of amorphous silica produced from rice husk and straw // *Inorganic Mater.* 2014. V. 50. № 1. P. 75–81.
12. Wang W., Martin J. C., Huang R. et al. Synthesis of silicon complexes from rice husk derived silica nanoparticles // *RSC Advances.* 2012. V. 2. P. 9036–9041.

УДК 544.726

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕЛЕНА (IV) ИЗ РАСТВОРОВ

В. Р. Курдюмов, К. Л. Тимофеев, Г. И. Мальцев

(АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия, kvr@elem.ru)

Селен – неметаллический элемент, который нередко содержится в рудничных водах действующих и отработанных месторождений цветных и драгоценных металлов. В зависимости от значений окислительно-восстановительного потенциала и показателя рН рудничных вод он может находиться в них либо в виде элементной коллоидной формы Se^0 , либо в одной из следующих ионных форм: HSeO_4^- , SeO_4^{2-} , HSeO_3^- или SeO_3^{2-} [1].

Выбор способа очистки вод от селена зависит от формы его нахождения в конкретном объекте исследования. Среди известных способов: восстановление металлическим железом, осаждение сульфидом и гидросульфитом натрия, адсорбция на оксидах и гидроксидах железа, оксидах алюминия и титана, электрокоагуляция, наночелювчатая фильтрация, обратный осмос, восстановление селенредуцирующими бактериями и т. д. [2–5]. Особый интерес могут представлять способы селективного извлечения селена из жидких сред с получением ценных селенсодержащих продуктов. Для избирательного выделения каких-либо примесей, особенно в условиях ограниченной возможности по изменению химического состава обрабатываемой воды, зачастую применяют ионообменные смолы. Однако в случае с селеном их широкое применение на практике ограничено присутствием в водах конкурирующих анионов – сульфатов и фосфатов, содержания которых нередко превышают содержание селена от десятков до тысяч раз [3].

В рамках исследований, проводимых в АО «Уралэлектромедь», изучается возможность использования коммерческих марок ионообменных смол для селективного извлечения селена из рудничных вод отработанного медно-кобальтового месторождения и достижения уровня ПДК_{РЫБ-ХОЗ} по нему в очищенной воде (0,01 мг/дм³). Селен в данных водах находится в виде анионов HSeO_3^- и SeO_3^{2-} в количестве до 0,5 мг/дм³. После соответствующего запроса к производителям ионообменных смол были получены образцы следующих сорбентов, рекомендованных ими для извлечения селена из рудничных вод: Lewatit FO36 и Seplite LAR714 – макропористые аниониты с функциональными аминогруппами, покрытые нанопленкой оксидов железа; Lewatit TP107 – макропористый сильноосновный анионит с функциональными группами четвертичного аммония; Purolite S920 – макропористый слабоосновный анионит с функциональными группами тиомочевины. Установленные физические свойства предоставленных образцов ионообменных смол приведены в таблице 1.

В данной работе кратко приведены основные результаты определения сорбционных характеристик указанных анионитов при извлечении ионов селена (IV) из модельных однокомпонентных растворов с содержанием элемента 250 ± 20 мг/дм³, приготовленных из селенита калия и дистиллированной воды.

Физические свойства исследуемых ионообменных смол

Наименование ионита	Насыпной вес воздушно-сухого ионита, г/см ³	Удельный объем воздушно-сухого ионита, г/см ³	Коэффициент набухания воздушно-сухого ионита в воде
Lewatit FO36	0,887	1,127	2,57
Seplite LAR714	0,970	1,031	4,25
Lewatit TP107	0,626	1,597	1,44
Purolite S920	0,496	2,016	1,44

Определение обменных емкостей исследуемых ионообменных смол по отношению к извлекаемым ионам селена (IV) проводили в статических условиях методом переменных навесок при соотношениях жидкой и твердой фаз от 100 до 2000, температуре 25 °С, рН раствора 6, длительности контакта 24 ч и скорости перемешивания 200 об/мин.

При построении графических зависимостей экспериментально полученных значений равновесных концентраций ионов селена (C_p , ммоль/дм³) от соответствующих расчетных значений статических обменных емкостей (СОЕ, ммоль/дм³ или мг/г) были получены изотермы сорбции для каждой из ионообменных смол (рис. 1). Формы полученных изотерм являются типовыми и хорошо описываются моделями мономолекулярной сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха.

При графическом решении изотерм сорбции согласно моделям Ленгмюра и Фрейндлиха (рис.) были установлены и сведены в таблицу 2 соответствующие константы сорбционного процесса: предельная емкость мономолекулярного слоя ионита по ионам сорбата (Q_s , ммоль/дм³ или мг/г) и константа адсорбционного равновесия (K_{ADS} , дм³/ммоль), характеризующая энергию взаимодействия сорбата с сорбентом, – для первой модели; константа величины сорбции при равновесной концентрации сорбата (K_s) и степень приближения изотермы к линейному виду (n) – для второй.

Таблица 2

Результаты графического решения изотерм сорбции ионов селена из однокомпонентного раствора исследуемыми ионитами по мономолекулярным моделям

Сорбент	Модель Ленгмюра				Модель Фрейндлиха		
	Q_s		K_{ADS} , дм ³ /ммоль	R^2	K_s	n	R^2
	ммоль/дм ³	мг/г					
Lewatit FO36	392,2	31,9	0,63	0,98	163,66	0,41	0,97
Seplite LAR714	436,7	38,9	15,27	0,99	406,3	0,05	0,99
Lewatit TP107	454,5	57,3	2,08	0,93	322,8	0,18	0,91
Purolite S920	490,2	78,0	4,53	0,99	374,3	0,25	0,99

На основании установленных значений коэффициентов детерминации (R^2) был сделан вывод о том, что сорбция ионов селена (IV) из модельного раствора исследуемыми сорбентами практически в равной степени соответствует как модели Ленгмюра, так и модели Фрейндлиха. Однако считается, что для количественного описания процесса сорбции подходит именно первая модель. Исходя из полученных значений показателей Q_s следует, что наибольшей емкостью при формировании монослоя ионов селена (IV) обладает анионит Purolite S920. На основании значений K_{ADS} можно сделать вывод о том, что наиболее сильное взаимодействие между сорбентом и сорбатом характерно для ионообменной смолы Seplite LAR714. Стоит отдельно отметить, что подобная ей смола Lewatit FO36 демонстрирует значительное меньшее значение данного показателя.

В таблице 3 приведены значения коэффициентов распределения (K_p), характеризующих соотношения между равновесными концентрациями сорбата в сорбенте и в растворе, определяемых по отношению СОЕ к C_p в зависимости от выбранных соотношении Ж:Т. Величина K_p является важным показателем, характеризующим способность конкретного сорбента к поглощению сорбата из жидкой фазы. Исходя из значений коэффициентов K_p следует, что наибольшее разделение (извлечение) ионов селена обеспечивают аниониты Seplite LAR714 и Purolite S920, что в особен-

ности характерно для области низких равновесных концентраций, соответствующих наименьшим соотношениям Ж:Т (100, 200).

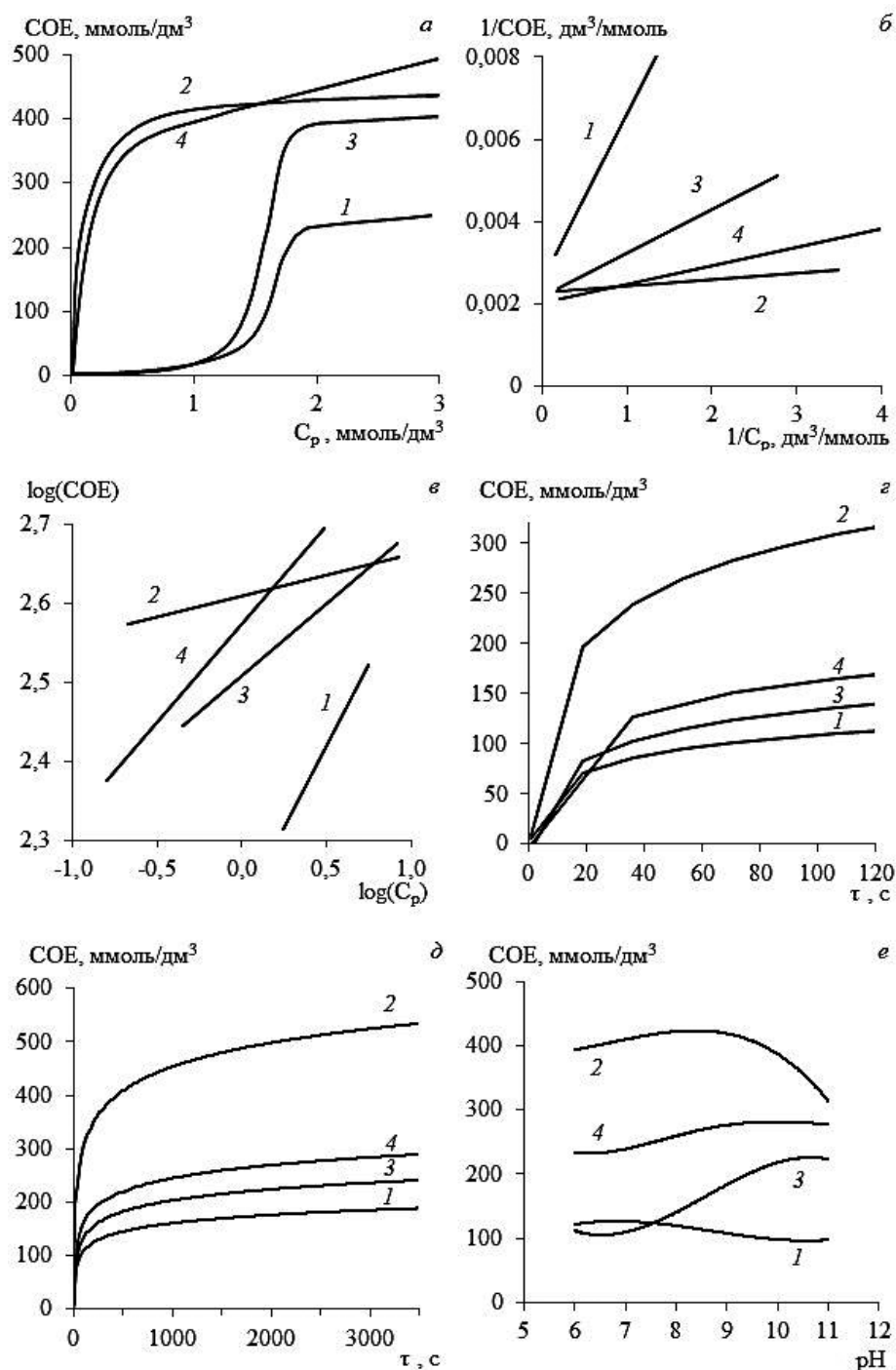


Рис. Зависимости статических обменных емкостей ионов Lewatit FO36 (1), Seplite LAR 714 (2), Lewatit TP107 (3) и Purolite S920 (4) от равновесных концентраций ионов селена (а – в), длительности контакта с раствором (г – д) и pH жидкой фазы (е)

Для установления характера кинетики сорбции ионов селена (IV) исследуемыми анионитами определяли изменение равновесных концентраций сорбата в интервале длительности контакта твердой фазы с жидкой от 0 до 360 минут при соотношении Ж:Т, равном 200, температуре 25 °С, pH раствора 6 и скорости перемешивания 200 об/мин.

На рисунке представлены кинетические кривые процесса сорбционного извлечения селена из модельных растворов. Из приведенных данных следует, что сорбция элемента протекает достаточно интенсивно в первые минуты контакта каждого из исследуемых анионитов с жидкой фазой.

Так, в первые 5 минут контакта емкость смолы Lewatit FO36 заполняется ионами селена на 86% и достигает предельного значения 172 ммоль/дм³ (14 мг/г) через 30 минут, Seplite LAR714 – на 73% и достигает предельного значения 437 ммоль/дм³ (39 мг/г) через 60 минут, Lewatit TP107 – на 60% и достигает предельного значения 238 ммоль/дм³ (30 мг/г) через 60 минут, Purolite S920 – на 61% и достигает предельного значения 308 ммоль/дм³ (49 мг/г) через 180 минут.

Таблица 3

Коэффициенты распределения ионов селена при их сорбции исследуемыми ионообменными смолами в зависимости от соотношений жидкой и твердой фаз (Ж:Т)

Ж:Т	Коэффициент распределения (K _p)			
	Lewatit FO36	Seplite LAR714	Lewatit TP107	Purolite S920
100	74,6	2178,2	68,3	1851,8
200	113,7	592,5	114,8	1041,7
500	99,1	214,6	201,3	322,4
1000	92,4	175,6	165,2	217,0
2000	88,3	159,8	146,1	190,2

В таблице 4 приведены значения коэффициентов распределения (K_p) ионов селена (IV) между твердой и жидкой фазами в зависимости от длительности контакта (τ, мин) исследуемых ионообменных смол с модельным селенсодержащим раствором. Исходя из значений коэффициентов K_p следует, что наибольшее разделение (извлечение) ионов селена вновь обеспечивают Seplite LAR714 и Purolite S920. Это обусловлено большими обменными емкостями по отношению к сорбату в сравнении с анионитами Lewatit FO36 и Lewatit TP107.

Таблица 4

Коэффициенты распределения ионов селена при их сорбции исследуемыми ионообменными смолами в зависимости от длительностей контакта фаз

τ, мин	Коэффициент распределения (K _p)			
	Lewatit FO36	Seplite LAR714	Lewatit TP107	Purolite S920
5	55,4	258,0	62,6	124,0
10	61,5	620,8	100,2	198,4
20	65,3	693,4	134,8	347,1
30	67,9	743,6	145,2	436,4
60	67,9	780,4	156,5	644,7
120	67,9	780,4	156,5	824,3
180	67,9	780,4	156,5	972,0
360	67,9	780,4	156,5	972,0

Для установления влияния показателя рН на сорбционные характеристики исследуемых анионитов при извлечении ионов селена (IV) определяли изменение равновесных концентраций сорбата в интервале рН от 6 до 11 при соотношении Ж: Т, равном 200, температуре 25 °С, длительности контакта 2 ч и скорости перемешивания 200 об/мин.

На рисунке представлены зависимости СОЕ исследуемых смол от рН в жидкой фазе. В таблице 5 приведены соответствующие значения коэффициентов K_p. Выбор данного диапазона рН обусловлен его значениями в рудничных водах отработанных месторождений, где произошло полное или значительное окисление сульфидов металлов, с учетом возможности повышения показателя для вывода ионов жесткости и цветных металлов.

Из представленных данных следует, что сорбционные свойства ионита Lewatit FO36 мало изменяются в исследованном диапазоне рН: СОЕ незначительно уменьшается с 123 до 98 ммоль/дм³ (с 10 до 8 мг/г), K_p – с 48,5 до 36,9. Для смолы Seplite LAR714 характерен небольшой рост СОЕ с 395 до 427 ммоль/дм³ (с 35 до 38 мг/г) по мере увеличения рН с 6 до 9 и более резкое снижение показателя до 315 ммоль/дм³ (26 мг/г) при достижении рН, близкого к 11. Значение K_p при этом изменяется более существенно: с 561,7 до 225,8, что говорит об осязательном ухудшении извлечения ионов селена. Количественные показатели сорбции ионов селена анионитом Lewatit TP107 постепенно увеличиваются по мере роста рН с 6 до 11: СОЕ – с 111 до 222 ммоль/дм³

(с 14 до 28 мг/г), K_p – с 48,7 до 159,4. Для смолы Purolite S920 характерен рост COE с 234 до 283 ммоль/дм³ (с 37 до 45 мг/г) и K_p – с 288,3 до 892,8 с достижением максимальных значений показателей при pH, равном 10, и последующим их небольшим снижением. Подобные закономерности, вероятно, связаны со специфическим поведением (условиями диссоциации) функциональных групп анионитов в исследованном диапазоне pH. Кроме этого, основные изменения в значениях COE и K_p могут быть связаны с переходом ионной формы $HSeO_3^-$ в форму SeO_3^{2-} в интервале pH от 8 до 9 [1].

Таблица 5

Коэффициенты распределения ионов селена при их сорбции исследуемыми ионообменными смолами в зависимости от значений pH жидкой фазы

pH	Коэффициент распределения (K_p)			
	Lewatit FO36	Seplite LAR714	Lewatit TP107	Purolite S920
6	48,5	421,9	48,7	288,3
7	48,5	456,1	48,7	314,1
8	48,5	561,7	70,4	477,5
9	42,6	561,7	98,4	727,4
10	36,9	413,9	159,4	892,8
11	36,9	225,8	159,4	755,9

Выводы. Наиболее перспективным сорбентом для извлечения ионов селена (IV) среди опробованных является анионит Purolite S920, предельная емкость которого по элементу составляет 490 ммоль/дм³ (78 мг/г). Возможность его использования на рудничных водах должна быть оценена в условиях высоких содержаний конкурирующих сульфат- и фосфат-ионов. Также он может быть потенциально пригоден и для извлечения ионов селена (IV) из промышленных растворов со значительно большими содержаниями элемента.

Список литературы

1. Seby F. et al. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25 °C // Chemical Geology. 2001. Vol. 171. P. 173–194.
2. Moore L., Mahmoudkhani A. Methods for removing selenium from aqueous systems // Proceedings of Tailings and Mine Waste Conference. Vancouver, 2011. 11 p.
3. Santos S. et al. Selenium contaminated waters: An overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods // Science of the Total Environment. 2015. Vol. 521–522. P. 246–260.
4. Bioremediation of Selenium Contaminated Wastewater / Ed. by E. D. van Hullebusch. Cham: Springer, 2017. 130 p.
5. Stefaniak J. et al. Selenium removal from mining and process wastewater: A systematic review of available technologies // Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua. 2018. Vol. 67. Iss. 8. P. 903–918.

УДК 53.06:09,67.08

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОГО ДОЖИГАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ

С. В. Анахов¹, Ю. А. Пыкин², И. Ю. Матушкина³, Б. Н. Гузанов¹

(1 – ФГАОУ ВО РГППУ, г. Екатеринбург, Россия, sergej.anahov@rsyvu.ru;

2 – ООО НПО «Полигон», г. Екатеринбург, Россия, yappoligon@mail.ru;

3 – ФГАОУ ВО УрФУ имени Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, 227433@rambler.ru)

Масштабное загрязнение окружающей среды, связанное с неэффективностью известных технологий переработки и обезвреживания отходов, – одна из наиболее актуальных и приоритетных проблем, стоящих перед обществом. Свидетельством этого является, в частности, введение

с 2017 г. экологического сбора за утилизацию отходов, что ставит перед производителями задачу выбора наименее затратной, но эффективной политики в сфере утилизации производимой продукции, а также присуждение в 2011 г. премии «Глобальная энергия» академику Филиппу Рутбергу за разработку и внедрение различных видов электроплазменной техники в проектах экологической направленности.

В основе понимания и развития плазменных технологий, базирующихся на применении генераторов низкотемпературной плазмы – плазмотронов, лежат результаты изучения физических (газодинамических, теплофизических, электромагнитных) процессов, материаловедческих исследований, а также опыт решения инженерных задач, сформулированный в виде принципов и методов проектирования соответствующих технических систем [1, 2]. Как известно, при температурах, генерируемых в плазмотроне, ($T_{пл} > 2000$ К) возникает эффект высокоэнергетичного воздействия на материалы, позволяющий подвергнуть глубокому разложению соединения, входящие в состав данного вещества, – плазменная инсинерация («сжигание»). Однако эффективное внедрение плазменных технологий в производства по переработке отходов требует оптимальных решений с учетом критериев производительности, себестоимости и безопасности процесса, а также качества достигаемого в ходе его осуществления результата.

Как справедливо отмечено многими учеными [3], реализуемый в рамках национального проекта «Экология» запуск больших мусоросжигательных заводов (МСЗ) должен сопровождаться тщательным анализом и выбором технологии термического воздействия, так как многие подобные предприятия не отвечают современным экологическим требованиям по концентрациям супертоксикантов (диоксины и фураны, тяжелые металлы и их соединения) в токсичных летучих золах. Известно, что основные расходы при строительстве не только дорогостоящих МСЗ, но и экологические затраты большинства современных заводов металлургического, машиностроительного и химического комплексов приходится в основном на систему очистки газов, включающую в себя несколько стадий пропускания газовых выбросов через циклоны, скрубберы, адсорберы, электромагнитные и механические фильтры. Эти системы достаточно громоздки и, в свою очередь, требуют обслуживания и периодической утилизации после сильного загрязнения путем сжигания или захоронения на переполненных полигонах. В этой связи применение плазменных технологий на стадии дожигания отходящих газов может существенно повысить качество, упростить и удешевить технологии очистки и обезвреживания отходов. Метод плазменной инсинерации на настоящий момент является фактически безальтернативным для обезвреживания образующихся при сжигании газообразных супертоксикантов (диоксинов, фуранов и т. д.).

В рамках реализации НИОКР по гранту РФФИ «Разработка фундаментальных научных основ применения процессов плазменной инсинерации в технологиях рециклинга отходов» (2019–2021 гг.) авторами проводятся исследования, связанные с выяснением новых общефизических закономерностей поведения плазменно-дугового разряда в газодинамическом потоке, исследованием взаимосвязи этих закономерностей со свойствами реального объекта – плазмотрона, развитием физических представлений о процессах накопления и переноса тепла, потоков массы и заряда в плазмохимических системах и особенностях протекания в них полиморфных превращений. Результаты данных исследований позволяют сформулировать общеупотребимые в инженерной практике принципы и методы проектирования высокоэффективной техники плазменного нагрева, основанные на полученных в ходе исследований закономерностях стабилизации плазменной дуги. Применение таких разработок, в свою очередь, станет новым толчком для последующих фундаментальных исследований в сфере плазменных и экологических технологий – по разработке новых типов плазмотронов для нагрева материалов, получению нового качества обезвреживания отходов, переходу на новые алгоритмы малоотходных экологических технологий, решению многочисленных материаловедческих проблем и т. д.

За период реализации проекта были проведены исследования процессов плазменной инсинерации как супертоксикантов (диоксинов), так и ряда других опасных газообразных веществ (оксидов азота) в технологиях утилизации и обезвреживания отходов. Подробно рассмотрены и проанализированы известные методы термического обезвреживания диоксинов. Опираясь на небольшое количество известных сведений [4] по их высокотемпературному обезвреживанию (при температурах 1500 °С и 5000 °С), авторами на основе уравнения Аррениуса для константы скорости реакции были сделаны аппроксимации времени их разложения в диапазоне температур плазменного нагрева. В результате были получены два уравнения, на основе которых сдела-

ны оценки необходимого времени (τ , с) их разложения (табл.) в зависимости от температуры (T , тыс. К) для энергий активации (E) в пределах 150–180 кДж:

$$\tau = 1,28 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{18}{T}}, \quad (1)$$

$$\tau = \frac{7,2 \cdot 10^{-5}}{T^{3/2}} \cdot e^{\frac{21,7}{T}}. \quad (2)$$

Таблица

Температурная зависимость времени разложения диоксинов

T , тыс. К		1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
τ , мс	по уравнению (4)	2000	100	20	5	2	1,2	0,7	0,5	0,3
	по уравнению (5)	2000	1300	110	20	5	2	0,9	0,5	0,3

На основе полученных аппроксимирующих зависимостей определены критерии эффективности обезвреживания:

$$RT \cdot \ln(\tau/\tau_{10}) > E, \quad (3)$$

$$RT \cdot \ln(T^{3/2}/\tau_{20}) > E. \quad (4)$$

Данные критерии учитывают то, что к росту эффективности ведет увеличение как температуры, так и времени нагрева, а также активационный механизм реакций разложения. В качестве числовых критериев оценки эффективности для диоксинов можно использовать следующие выражения для τ_{10} и τ_{20} , равных 12,8 и 72 мкс:

$$C1 = T \cdot \ln(\tau/\tau_{10}), C1 > 18, \quad (5)$$

$$C2 = T \cdot \ln(T^{3/2}/\tau_{20}), C2 > 21,7. \quad (6)$$

Из-за отсутствия достоверных сведений о времени разложения диоксинов во всем исследуемом диапазоне температур целесообразно при оценке эффективности нагрева использовать не данные таблицы, а оба предложенных критерия – $C1$ и $C2$.

В рамках исследования было отмечено, что оценка эффективности обезвреживания токсичных газов с применением плазмотронов дугового типа является многопараметрической задачей, так как, помимо конструктивных, следует учитывать газодинамические и теплоэнергетические параметры технологии. С этой целью методами математического моделирования были определены газодинамические параметры воздушно-плазменного потока в камере смешения (КС) разработанного авторами плазмотрона для экологических технологий [5], в которой конструктивными и технологическими способами организовано взаимодействие двух газовых потоков – формирующей плазменную дугу (струю) и вторичного потока токсичного газа. Исследованы различные конфигурации камеры смешения (цилиндрического и конфузорного типа), а также разные способы ввода утилизируемого газа в плазменную струю (2- и 4-канальная подача под различными углами к оси плазменной струи). Рассмотрены 2 способа нагрева объема утилизируемого газа в камере смешения с применением плазменных струй различной конфигурации. Предложены методы расчета и анализа траектории движения газов (линейной и спиральной), их скоростей, времени и температур нагрева. С применением данных методов рассчитаны характерные температуры, скорости и продолжительность нагрева утилизируемого газа в различных областях камеры смешения (рис.), которые коррелируют с порядками значений времени разложения диоксинов при таких температурах (табл.), свидетельствуя тем самым об эффективности исследуемой технологии. Данный вывод подтверждается и при оценке эффективности обезвреживания диоксинов по критериям $C1$ и $C2$ [6].

Полученные данные позволяют оценить и эффективность обезвреживания опасных видов оксидов азота, образующихся в различных технологических процессах (например, в металлургических процессах с использованием азотной кислоты), а также при термической переработке отходов. Сделанные с учетом известных данных [7] расчеты характерного времени разложения и концентрации монооксида азота (NO) в зависимости от температуры нагрева и концентрации кислорода в исходной смеси с азотом свидетельствуют о существенно меньшем содержании NO при характерных температурах плазменного нагрева в КС, чем ПДК (0,06 мг/м³).

По результатам исследований определены оптимальные конструктивные особенности плазмотрона для экотехнологий – с плазменной дугой длиной не менее 170 мм и температурой на оси цилиндрической КС не менее 7000 К, обеспечивающей нагрев обезвреживаемой газовой смеси

за период 2–10 мс до средних температур 2500–4000 К. Подача токсичных газов осуществлена по 4 патрубкам диаметром 4 мм, расположенным перпендикулярно оси КС на расстоянии от среза сопла 11 мм.

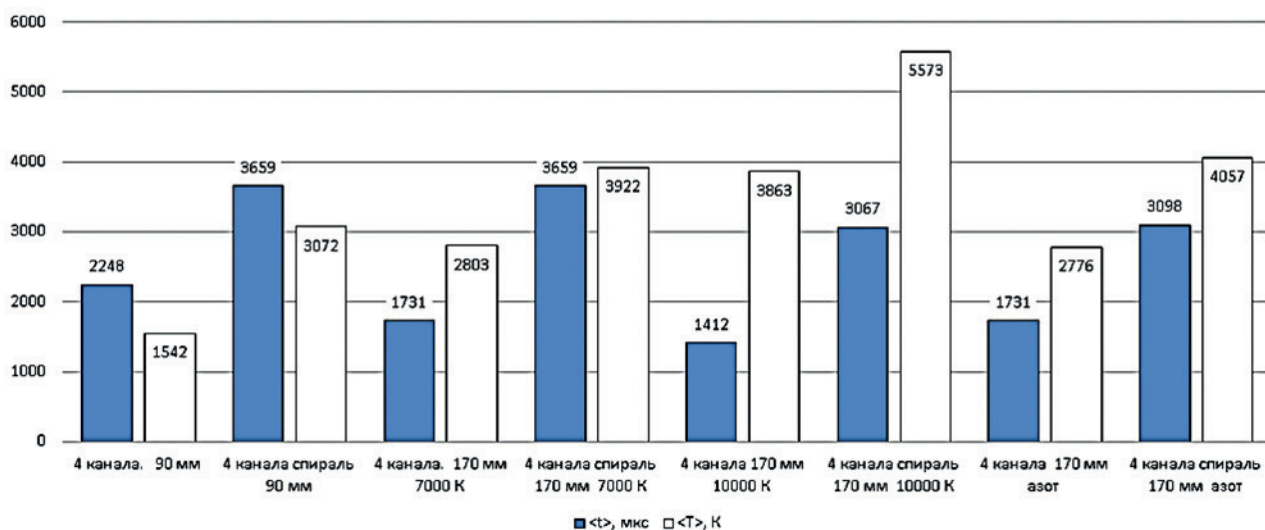


Рис. Средние значения времени и температуры нагрева для различных конструкций КС

Следует заметить, что принципы и методы проектирования отечественных плазматронов для экологических технологий основываются на исследованиях, достаточно сложных для широкого внедрения ВЧИ-плазматронов. В этой связи рассмотрение в рамках данного проекта закономерностей газоплазменных процессов в дуговых плазматронах постоянного тока будет иметь характер научной новизны. Новым прикладным научным результатом будут и спроектированные плазматроны с различными системами подачи и стабилизации плазменной дуги и вторичного утилизируемого газа, с системой закалки, превосходящие по показателям энергоэффективности, качества и безопасности характеристики отечественного оборудования и сопоставимые по данным параметрам с показателями зарубежных производителей, использующих технологии плазменной инсинерации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-08-00190.

Список литературы

1. Чердниченко В. С., Анышаков А. С., Кузьмин М. Г. Плазменные электротехнологические установки. Новосибирск: НГТУ, 2011. 602 с.
2. Анахов С. В., Пыкин Ю. А. Экологическое проектирование: стратегии и технологии. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 125 с.
3. Леонтьев Л. И. Перспективы утилизации твердых коммунальных отходов РФ // Труды конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 18–24.
4. Технологии обеззараживания [Электронный ресурс]. URL: <http://www.seu.ru/ccj/lib/books/dioksiny/8/02.htm>.
5. Пат. РФ № 67909 на полезную модель. Плазматрон / Пыкин Ю. А., Анахов С. В., Шакуров С. А. Опубл. 22.05.2007.
6. Anakhov S. V., Matushkin A. V., Dorozhkin E. M., Lyzhin A. I., Pykin Yu. A. Study of plasma incineration processes in ecological waste recycling technologies // EurAsian Journal of BioSciences. 2019. Vol. 13. P. 1785–1789.
7. Мищенко А. В., Кузнецов С. И. Термический метод нейтрализации оксидов азота // Вестник Херсонского национального технического университета. 2018. № 2 (65). С. 35–40.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИММОБИЛИЗАЦИИ РТУТИ ИЗ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С УЧЕТОМ ПРИНЦИПОВ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ

А. С. Макарова¹, А. Н. Федосеев^{1,2}

(1 – ФГБУ ВО РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, annmakarova@mail.ru;

2 – ООО «ПУР», г. Москва, Россия, Andrew7080@yandex.ru)

Одной из основных задач ООН по промышленному развитию (ЮНИДО) является управление ртутьсодержащими отходами [1], так как обеспечение экологической безопасности – одна из важнейших международных и национальных задач охраны окружающей среды. При экологически обоснованном регулировании ртутных отходов, в соответствии с Базельской конвенцией, приоритетным является иммобилизация, далее – захоронение [2]. В соответствии с ключевыми выводами программы ООН по окружающей среде, эмиссия ртути в воздух из ртутьсодержащих отходов в мире составляет около 150 тонн в год (рис. 1), что составляет 6,6% от общего выброса антропогенных источников [3].

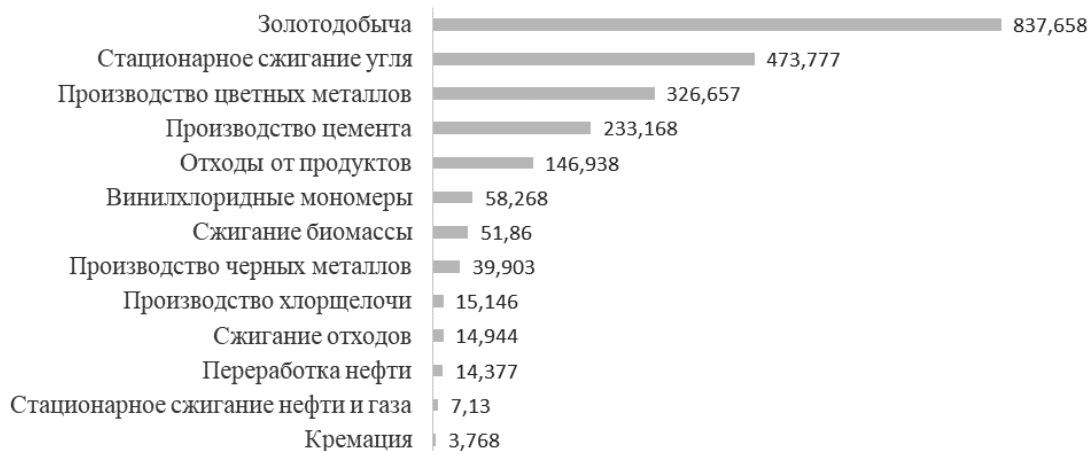


Рис. 1. Диаграмма глобальной эмиссии ртути в 2018 г., т/год

В частности, в странах СНГ с 2010 по 2015 г. эмиссия от ртутьсодержащих отходов возросла более чем на 10%. Человеческая деятельность повысила общую концентрацию ртути в атмосфере примерно на 450% по сравнению с естественным фоном.

Оценки годовых глобальных выбросов ртути из антропогенных источников составляют приблизительно 2220 т в год. Эти оценки включают ртуть, которая выбрасывается повторно. Карта мира (рис. 2) содержит информацию о всемирном распределении антропогенных выбросов ртути [4].

Во многих исследованиях сообщалось о методах обработки ртутьсодержащих отходов, ряд из которых сопряжены с получением чистой элементарной ртути [5]. В свою очередь, спрос на переработанную ртуть резко упал за последние 25 лет из-за опасений по поводу ее потенциальных последствий для здоровья. Поэтому необходима оценка эффективности альтернатив данным методам.

Разработан метод химической иммобилизации соединений ртути, содержащихся в ртутьсодержащих отходах, в неподвижную форму – сульфид ртути бестермическим и бессточным методом, в соответствии с принципами зеленой химии. В ходе работ была предложена следующая последовательность технологических стадий:

- дробление РСО с получением механической смеси стекло-ртуть;
- взаимодействие РСО и элементарной серы в шаровой мельнице или аналогичном устройстве;

- добавка суспензии бентонита, при необходимости содержащего дополнительные окислители в растворенном виде (хлорид железа, перманганат калия и т. д.);
- извлечение суспензии, ее сушка и утилизация.

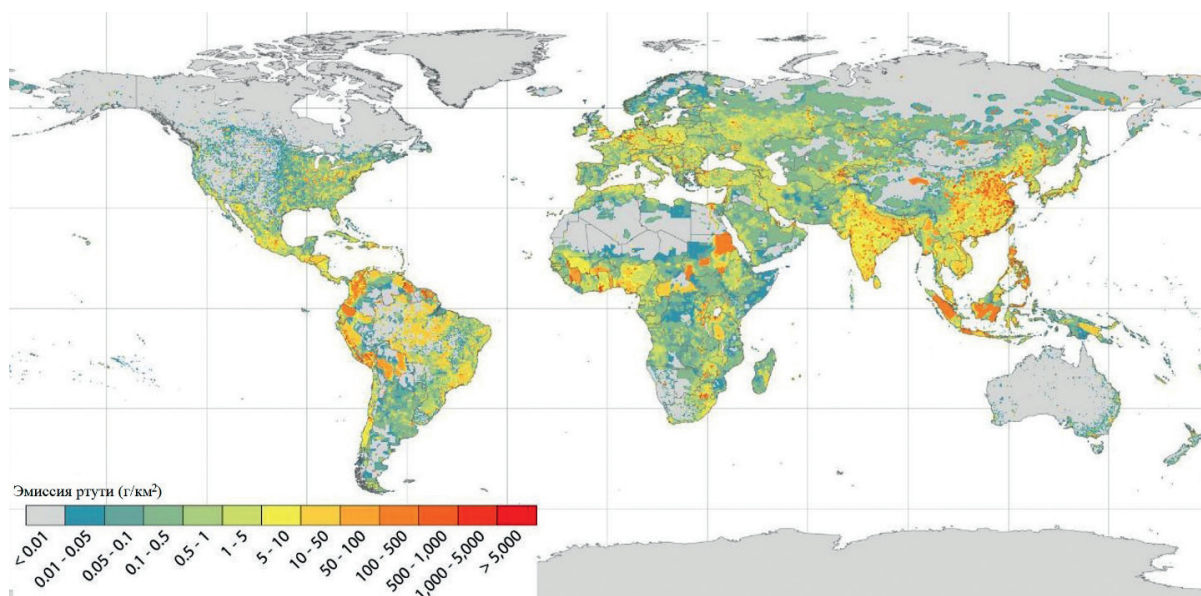


Рис. 2. Географически распределенные (общие) выбросы ртути в атмосферу из антропогенных источников в 2018 г.

Поскольку при реакции ртути с серой на поверхности ртути достаточно быстро образуется сульфидная пленка, которая препятствует дальнейшему протеканию реакции, то необходимо обеспечить постоянное разрушение этой пленки за счет обновления поверхности контакта фаз. В данной работе это обеспечивали посредством растирания реакционной массы в ступке или использованием шаровой или вибрационной мельницы. Помимо шаровых мельниц допускается использование и специальных устройств типа вращающегося шарообразного реактора. Наиболее значимым показателем проведения химических процессов на основе принципов зеленой химии является показатель энергетической эффективности, что означает минимальное время растирания и высокую степень иммобилизации. Таким образом, в результате проведенных экспериментов обведены жирной пунктирной линией и представлены в крупном виде такие значения (рис. 3).

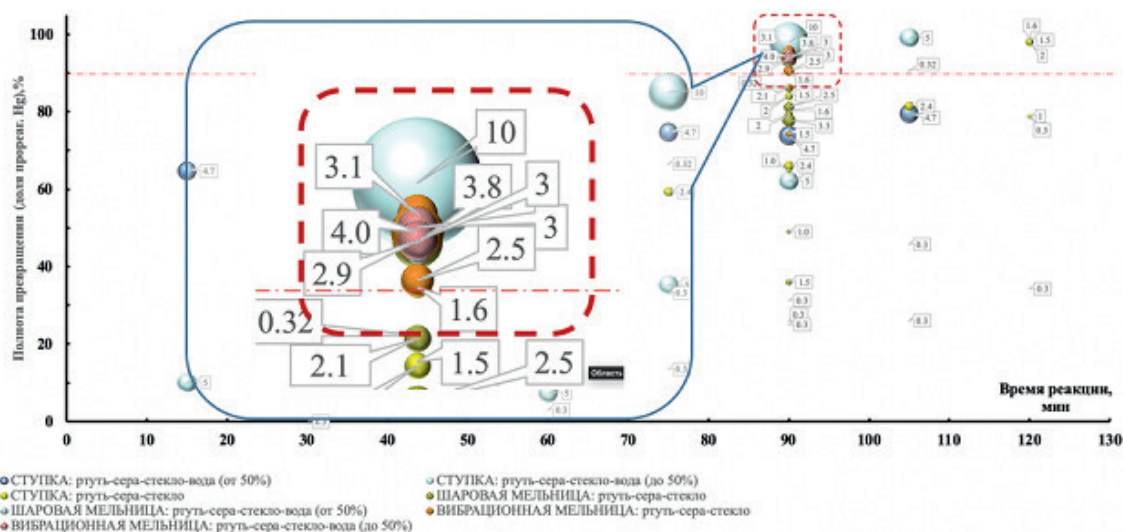


Рис. 3. Диаграмма результатов исследования взаимодействия ртути с серой при различных условиях

Кроме того, проводились эксперименты с оксидом ртути (II) при подобных условиях. На скорость иммобилизации оксида ртути (II) в первую очередь влияет дисперсность оксида ртути: использование желтого оксида ртути дает больший процент иммобилизации за тот же промежуток времени, чем красного. Также реакция лучше протекает в шаровой мельнице, что обусловлено дополнительным помоллом реакционной массы и увеличением дисперсности HgO. Однозначной зависимости полноты иммобилизации ртути от количества серы в проведенных экспериментах установлено не было: доли прореагировавшего HgO при соотношениях HgO:S, равных 1:2 и 1:3, не показали значимых различий. Также не было отмечено существенной разницы при проведении реакции в течение 90 и 60 минут (рис. 4). Добавление незначительного количества воды не привело к существенному изменению ситуации.

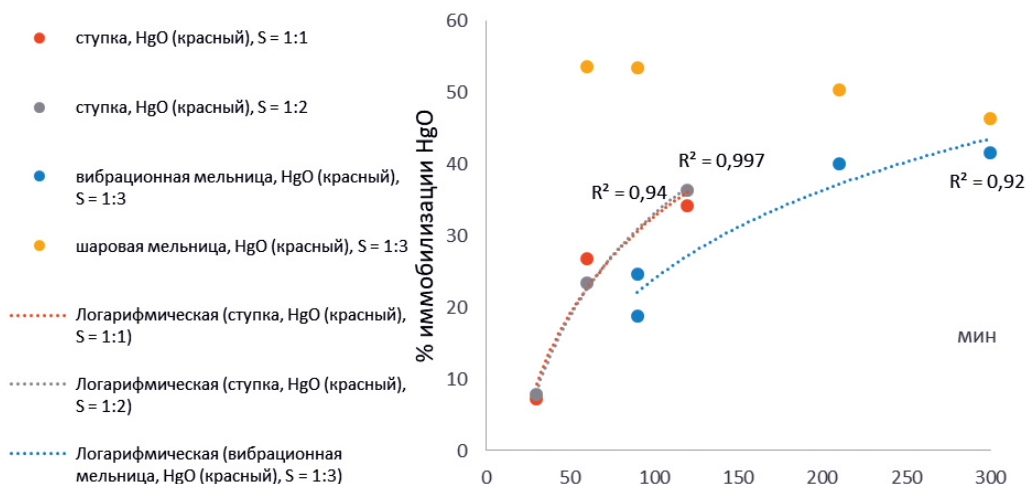


Рис. 4. Результаты иммобилизации оксида ртути (II) в ступке, шаровой и вибрационной мельницах

Для слива получившихся реакционных масс из мельницы и других аппаратов в качестве гоменизирующей среды предлагается использовать бентонит или буровые растворы на основе бентонита. В данной работе проводили эксперименты с бентонитом марки ГНБ-30 (рис. 5). Бентонит данной марки производят из бентонитового сырья с низким содержанием песка (не более 1%).

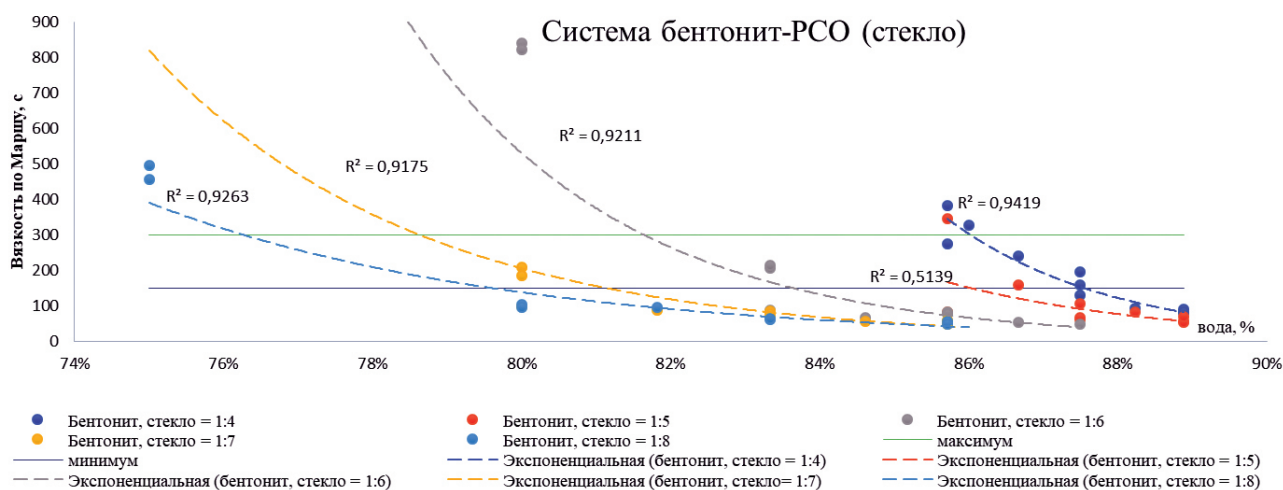


Рис. 5. Результаты испытаний по реологии системы бентонит – стекло – вода

В ходе проведения исследования была выявлена экспоненциальная зависимость вязкости по Маршу от количества воды в системе с достоверностью аппроксимации более 0,9 (за исключением соотношения массы бентонита ($m_{\text{бент.}}$) к массе стекла ($m_{\text{стекло}}$), равного 1:5). Для условий использования минимума воды (энергоэффективность и бессточность технологии) требуемая вязкость в 300–150 с достигнута при добавлении 10–15% бентонита и соотношении массы бенто-

нита ($m_{\text{бент.}}$) к массе стекла ($m_{\text{стекло}}$), равном 1:7 или 1:8, и соотношении общей массы твердой фазы ($m_{\text{тв.}}$) к массе воды ($m_{\text{ж.}}$) равном 1:4 (масса воды составляет 80%).

В результате был разработан метод иммобилизации ртути из ртутьсодержащих отходов с учетом принципов зеленой химии, таких как минимизация образования отходов и энергоресурсосбережение, подобран ряд параметров для проведения данного процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 18-29-24212).

Список литературы

1. Takaoka M. Mercury and mercury-containing waste management in Japan // Journal of Material Cycles and Waste Management. 2015. № 17 (4). P. 665.
2. UN Environment Programme. Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением [Электронный ресурс]. URL: <http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/text/BaselConventionText-r.pdf> (дата обращения: 26.04.2020).
3. UN Environment Programme. Ключевые выводы, имеющие политическое значение. [Электронный ресурс]. URL: https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/29830/GMAKF_RU.pdf?sequence=5&isAllowed=y (дата обращения: 08.05.2020).
4. United States Environmental Protection Agency. Mercury Emissions: The Global Context. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.epa.gov/international-cooperation/mercury-emissions-global-context> (дата обращения: 10.05.2020).
5. Hagemann S. Technologies for the stabilization of elemental mercury and mercury-containing wastes, Gesellschaft für Anlagen-und Reaktorsicherheit (GRS). GRS Report 252. Cjlonе (Germany): Gesellschaft für Anlagenund Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 2009. P. 57.

УДК 669.443.1

ПЕРЕРАБОТКА МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ПРОМПРОДУКТОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПЕРЕВОДОМ МЫШЬЯКА В ЖЕЛЕЗОМЫШЬЯКОВЫЙ СПЛАВ

Н. И. Копылов

(Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия, kolyubov@narod.ru)

Глобальные политические события международного масштаба конца XX столетия коренным образом изменили структуру и характер хозяйственной деятельности не только на государственном уровне, но и на уровне отдельных отраслей и предприятий региональных образований. В частности, некогда обширного целостного рудного Алтая. Оказались бесхозными, прекратили свое существование или перепрофилированы целый ряд некогда крупных предприятий, в том числе и в отрасли цветной металлургии (большая часть которых оказалась за пределами Российской Федерации). В этой ситуации зачастую оказались бесхозными, неучтенными складированные в свое время промпродукты металлургических переделов, содержащие высокие концентрации драгоценных и цветных металлов, в том числе мышьяксодержащие (шпейзы, шликеры и др.). А миллионы тонн накопленных арсенат-кальциевых отвалов свинцовых заводов представляют реальную угрозу окружающей среде. Проявляемый интерес к этим промпродуктам как к возможному вторсырью со стороны современных деловых промышленных структур закономерно влечет за собой и наличие необходимого технологического обеспечения переработки данных материалов.

В этой связи, в подтверждение возможности практического использования ранее отработанной основополагаемой цементационной технологии [1] для переработки мышьяксодержащих материалов, нами на пробах лежалых промпродуктов свинцового производства (медной шпейзы и шликеров) были воспроизведены опыты по их переработке с переводом всех ценных компонентов в технологические продукты, а мышьяка в нетоксичную хранимую форму.

Исходными материалами для опытов были взяты пробы (массой по 1000 г):

– шликеров, содержащих, % масс.: свинца 51,76; меди 26,39; железа 6,16; мышьяка 9,34; серы 2,01; золота 7,9 г/т; серебра 838,5 г/т;

– медной шпейзы, содержащей, %: свинца 48,72; меди 26,82; железа 8,15; мышьяка 10,83; серы 3,51; золота 4,5 г/т; серебра 1186,5 г/т.

Опыты проводили в соответствии с ранее разработанной технологической схемой [1], приведенной на рисунке. Шихту готовили смешением исходной пробы промпродукта (шликера, медной шпейзы) с чугуном скрапом и сернистым натрием в соотношении к промпродукту 30% и 100% соответственно. Приготовленную шихту загружали в тигель и ставили в разогретую до 1200 °С шахтную печь, выдерживали при заданной температуре с подачей на поверхность расплава инертного газа (аргона) в течение 40–45 минут. Затем тигель выгружали из печи, охлаждали, разделяли продукты плавки: свинец, шпейзу и натриевый штейн. Последний вновь загружали в тигель и при температуре ~1200 °С продували техническим кислородом до появления SO₂, после чего медный штейн отделяли от образовавшегося сульфата натрия. Образовавшийся сульфат натрия смешивали с углем и при температуре 1200–1250 °С осуществляли регенерацию сернистого натрия.

В полученных при переработке продуктах: свинце, медном штейне и железистой шпейзе – химическим анализом, выполненным в отделе аналитического контроля института «Гидроцветмет», определили содержание элементов. По данным химического анализа, свинец, медь, благородные металлы и мышьяк распределяются по продуктам плавки шликеров следующим образом:

– свинец перешел в черновой расплав на 95,7% от исходного, в медном штейне осталось 1,6%, в железистой шпейзе 0,1%, в пыли и возгонах его доля составляла 1,6%, невязка –1,0%;

– медь перешла в медный штейн на 96,3%, в свинцовый расплав – 2,4%, в железную шпейзу – 0,6%, в пыли 0,2%, невязка равна 0,5%;

– серебро и золото, соответственно, распределились: в свинцовый расплав 78,0 и 87,9%, в медный штейн 22,5 и 9,7%, в железистую шпейзу по 0,6%, в пыли по 0,1%, невязка +1,2 и –1,7%;

– мышьяк сконцентрирован в основном в железистой шпейзе (95,5%), 1,0% перешел в свинцовый расплав, 2,1% в медный штейн, 0,5% в пыли, невязка составила –0,9%.

При переработке медной шпейзы были получены следующие результаты:

– свинец на 96,3% сконцентрирован в свинцовом расплаве, 0,7% – в медном штейне, 0,4% – в железистой шпейзе и до 3,1% в пылях, невязка составила +0,5%;

– медь на 95,5% сосредоточена в медном штейне, 3,9% переходит в свинцовый расплав, 0,8% в железистую шпейзу и 0,1% в пыли, невязка равна +0,3%;

– серебро и золото распределились по продуктам плавки, соответственно, следующим образом: в свинцовый расплав 76,2 и 93,2%, в медный штейн 21,7 и 5,4%, в железистую шпейзу 0,5 и 0,8%, в пыли по 0,1%, невязка составила –1,5% и –0,5% соответственно;

– мышьяк на 97,1% сконцентрирован в железистой шпейзе, 1,5% осталось в медном штейне, 0,7% в свинцовом расплаве, 0,4% в пылях, невязка –1,3%.

Таким образом, эксперименты подтвердили, что цементационная технология (рис.) может быть рекомендована для переработки мышьяксодержащих вторичных промпродуктов с целью извлечения ценных компонентов (цветных и благородных металлов) в товарные продукты и с переводом мышьяка в отвальный продукт – железистую шпейзу. В качестве плавильного агрегата могут быть использованы электропечи или индукционные сталеплавильные печи необходимой мощности. Посредством организации маломасштабного производства за одну операцию возможно перевести ценные компоненты данного материала в свинец и штейн, а мышьяк – в нетоксичный отвальный продукт, который может длительно храниться. Высокие содержания мышьяка в отвальном железо-мышьяковом сплаве (железистой шпейзе) делают этот продукт потенциальным товарным источником в случае расширения спроса на него, в частности в качестве лигатуры при производстве сплавов спецназначения.

Критический анализ ранних работ, дополнительные исследования влияния мышьяка на физико-механические и технологические свойства сталей, проведенные во второй половине минувшего столетия [2], показали, что обнаруженное ранее негативное влияние мышьяка на свойства стали достаточно сильно преувеличено. На ряд свойств (износостойкость, статическая и циклическая прочность и др.) он, как легирующий элемент, влияет положительно. Проведенные работы по изучению распределения мышьяка между карбидами, неметаллическими включениями и ма-

тричным металлом в ряде образцов стали показали тесную связь между содержаниями мышьяка и углерода в стали. При низком содержании углерода наличие мышьяка может быть высоким, но только $\frac{1}{4}$ всего его количества связана в образце с карбидами и неметаллическими включениями, а остальные $\frac{3}{4}$ мышьяка растворены в феррите, что согласуется с диаграммой состояния системы Fe – As [3], данные которой свидетельствуют, что в α -Fe при нормальной температуре растворяется до 5% As. С повышением содержания углерода в стали доля мышьяка, связанного с неметаллическими включениями, увеличивается, достигая 90% при 0,4% углерода. Но с последующим ростом содержания углерода она снижается.

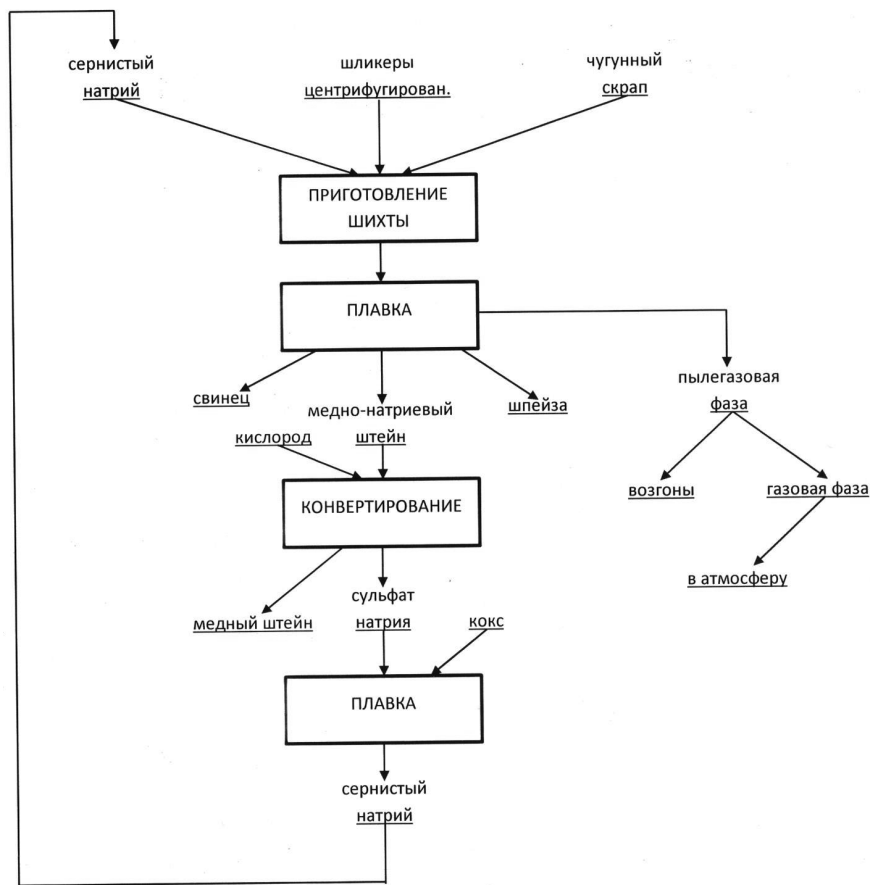


Рис. Технологическая схема плавки мышьякосодежащего промпродукта

Кроме того, имеются отдельные сведения, что введение мышьяка в состав сталей может увеличить их хладостойкость. В частности, имеются данные об использовании труб из сталей такого типа при прокладке нефтепровода на Аляске. Однако глубоких исследований в этом направлении до настоящего времени не проводилось.

В связи с изложенным представляются целесообразными дальнейшие исследования возможности по переработке мышьякосодежащих промпродуктов металлургических производств с получением железо-мышьяковых сплавов, их использованию в качестве лигатур для производства спецсталей, обладающих ценными техническими и эксплуатационными свойствами: высокой хладостойкостью, устойчивостью при эксплуатации в зоо- и биоагрессивных средах (почвы, грунты, водная и технологическая среды).

Список литературы

1. Разработать способ переработки шлакеров УК СЦК после центрифугирования черного свинца с выводом мышьяка в нетоксичной форме / Копылов Н. И., Чирик Я. И., Косьянов Э. А. и др. Отчет ин-та Гидроцветмета, тема 40-80-165, № 80038044. Новосибирск, 1981. 43 с.
2. Казарновский Д. С. Влияние мышьяка, фосфора и углерода на свойства стали. М.: Металлургия, 1966. 296 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 1 / под общей ред. акад. РАН Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. С. 270, 347.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕЛКИХ ФРАКЦИЙ ОТВАЛЬНОГО ШЛАКА АО «ЕВРАЗ НТМК»

Ю. В. Сорокин¹, Б. Л. Демин¹, Л. А. Смирнов^{1,2}, Е. Г. Калимулина³

(1 – АО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия, b.demin@uim-stavan.ru;

2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия;

3 – АО «ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат», г. Нижний Тагил, Свердловская обл., Россия)

Нижнетагильский металлургический комбинат один из первых в стране ввел в эксплуатацию крупнейший в Европе дробильно-сортировочный комплекс (ДСК) по переработке отвальных сталеплавильных (преимущественно) и доменных шлаков. Проектная производительность ДСК составляла 3,0 млн т в год [1] перерабатываемого шлака с 2,7 млн т щебня и песка, 0,3 млн т металлопродукта и 0,05 млн т огнеупорного лома. Комплекс был создан «под ключ» на базе стационарного оборудования германской фирмы «КХД». В состав комплекса входят участки разработки отвала, приемки шлака, выделения и разрушения негабарита, дробления, извлечения металла, магнитной сепарации, предварительной сортировки, ручной выборки огнеупорных и немагнитных материалов, окончательной сортировки продуктов дробления на фракции, складирования продуктов сортировки. Разработка отвалов осуществлялась двумя экскаваторами ЭКГ-5А, а планировка рабочей площадки – бульдозером ДЭТ-250. Экскаватором отвальный шлак перегружали в БелАЗы для доставки на дробильно-сортировочный комплекс. На отвале осуществляли выборку негабаритного лома и зашлакованного скрапа. Доставленный на дробильно-сортировочный комплекс отвальный шлак подвергается следующим операциям: отмагничиванию крупных металлических включений; дроблению в щековых дробилках до фракции 0–70 мм; сортировке на грохотах по фракциям; извлечению магнитного продукта из крупных фракций щебня; ручному отбору лома огнеупоров, немагнитных металлов и других отходов (дерево, резина и т. п.).

Дробление осуществлялось в одну стадию, суммарная степень дробления достигала 5, выход магнитного материала составлял 20–22%. Извлеченный металлопродукт автопогрузчиком грузили в автосамосвалы и вывозили для раздельного (пофракционного) хранения на склад металлопродукции. По мере накопления автомобильным или железнодорожным транспортом магнитный продукт отправляли в сталеплавильное, доменное и агломерационное производства комбината.

Шлаковый щебень крупностью 10–20 мм, 20–40 мм, 40–70 мм отправляли дорожно-строительным организациям, огнеупорный лом – в огнеупорное производство комбината. Отсев фракции 0–10 мм из-за низкого спроса перегружали в отвал. При хранении шлака в отвале происходят деструктивные процессы: гидратация оксидов, окисление металла, изменение физических свойств отвальной массы. Существенно возрастает содержание продуктов разложения – мелких классов шлака крупностью менее 10 мм. Поэтому в результате переработки отвального шлака на ДСК выход отсева (фракции 0–10 мм) превышал 50% объема переработанного шлака. За время разработки отвала и переработки всей отвальной массы сформировался новый отвал из отсева, накоплено невостребованной фракции 0–10 мм около 9 млн т [2].

Сложность реализации отсева связана с высокой концентрацией оксидного и металлического железа и, как следствие, повышенной плотностью, а также с наличием пылевидных включений в нем. Истинная плотность составляла от 2,73 до 3,65 г/см³, а насыпная – от 1684 до 1723 кг/м³. Высокие плотностные показатели и наличие пылевидных фракций в отсеве 0–10 мм существенно снижают качество бетона, изготовленного с таким наполнителем, повышают расход цемента, ограничивают возможности его использования. Бетоны с добавками такого отсева получаются тяжелыми и могут применяться ограниченно для фундаментных блоков, малоэтажного строительства или изготовления пригрузов для газо- и нефтепроводов. Поэтому часть отсева возвращали в отвал.

Анализ отобранных в разное время проб отсева из сталеплавильных шлаков фракции 0–10 мм показал наличие в них магнитного продукта с содержанием 40,0–55,0% общего железа. Для со-

крашения потерь металла был предложен вариант размещения узла для извлечения магнитного продукта из отсева 0–10 мм (рис. 1).

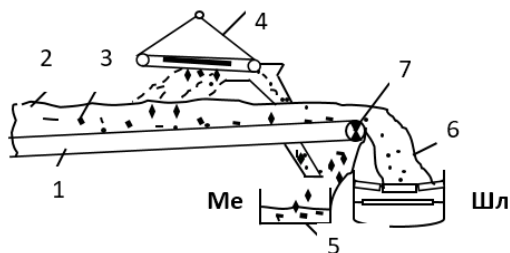


Рис. 1. Схема размещения узла извлечения магнитного продукта из отсева шлака:

1 – конвейер отсева шлака; 2 – транспортируемый поток отсева; 3 – ферромагнитные включения; 4 – подвесной железоотделитель; 5 – закрома для магнитного продукта; 6 – отгрузка обезметалленного отсева на склад; 7 – шкивной железоотделитель

В таблице 1 представлены основные характеристики отсева шлака фракции 0–10 мм. В таблице 2 приведены плотностные, а в таблице 3 гранулометрические характеристики основных составляющих отсева шлака фракции 0–10 мм. В таблице 4 приведены значения гранулометрического состава и модуля крупности отсева фракции 0–5 мм.

Таблица 1

Основные характеристики шлака фракции 0–10 мм

№ пробы	Насыпная плотность, кг/м ³	Истинная плотность, г/см ³	Гидравлическая активность, марка по ГОСТ 3344-83	Содержание пылевидных, глинистых и илестых частиц, % (метод набухания)	Содержание пылевидных, глинистых и илестых частиц, % (метод отмучивания)	Содержание магнитного продукта, %
1	1684	2,73	СА	4,6	7,3	42,5
2	1723	3,65	СА	5,2	6,8	52,0

Таблица 2

Плотностные характеристики отсева шлака фракции 0–10 мм и его составляющих

Наименование материала	Истинная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, кг/м ³	Среднее содержание, %
Исходный отсев шлака	3,65	1723	100
Магнитный продукт	4,01	1928	59,6
Немагнитный продукт	3,01	1670	40,4

Таблица 3

Гранулометрические характеристики отсева шлака фракции 0–10 мм и его составляющих

Размер отверстий сит, мм	Исходный шлак		Магнитный продукт		Немагнитный продукт	
	Частный остаток на сите, %	Полный остаток на сите, %	Частный остаток на сите, %	Полный остаток на сите, %	Частный остаток на сите, %	Полный остаток на сите, %
10	9,3	9,3	8,1	8,1	9,1	9,1
5	20,8	30,1	29,7	37,8	24,5	33,6
2,5	19,4	49,5	27,3	65,1	14,3	47,9
1,25	13,7	63,2	11,9	77	9,6	57,5
0,63	11,7	74,9	11,7	88,7	15,4	72,9
0,315	10,8	85,7	6,7	95,4	19,6	92,5
0,14	9,9	95,6	3,9	99,3	6,3	98,8
-0,14	4,4	100	0,7	100	1,2	100

Лабораторные исследования показали, что после извлечения ферромагнитных включений истинная плотность отсева снизилась на 17,5%, насыпная плотность на 3,1%. В отсеве остались пылевидные включения, что не позволяет рассматривать материал как заполнитель для бетонов и щебеночно-песчаную смесь для дорожного строительства. Для рециклинга магнитного продук-

та, извлеченного из отсева, требуется снижение зашлакованности и систематическая оценка содержания в нем сернистых включений.

Таблица 4

Зерновой состав и модуль крупности песчаной фракции 0–5 мм из отсева шлака 0–10 мм

Остаток на сите, %	Размер отверстий сит, мм						Модуль крупности
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14 –	< 0,14	
Частный	27,7	19,6	16,8	15,4	14,1	6,4	3,122 – крупный
Полный	27,7	47,3	64,1	79,5	93,6	100 –	

Анализ свойств отсева шлака фракции 0–10 мм после обеспыливания и магнитной сепарации показывает, что он может быть использован для укрепления дорожного полотна, создания жесткой или полужесткой конструкции дорожного основания, а также верхних слоев дорожных покрытий. Исследования, проведенные комбинатом, Уральским институтом металлов и Управлением автодорог Свердловской области с привлечением Омского ДорНИИ, показали принципиальную возможность строительства автодорог с монолитным покрытием из отсева шлака фракции 0–10 мм после его предварительной подготовки.

Возможность для расширения рынков сбыта дает предварительная сортировка отсева на песчаную 0–5 мм и щебеночную 5–10 мм фракции, с извлечением магнитной составляющей из каждого продукта сортировки. Шлаковый щебень фракции 5–10 мм востребован на рынке строительных материалов для устройства верхних слоев дорожных одежд, а песчаная составляющая может найти применение не только в строительстве, но и в сельском хозяйстве. Специалистами АО «УИМ» и АО «ЕВРАЗ НТМК» предложено техническое решение, направленное на получение шлакоминеральных или шлакоорганических удобрений и мелиорантов [3]. Его суть заключается в том, что из отсева выделяют пылевидные фракции шлака в противоточном пневмокласификаторе в восходящем потоке воздуха со скоростью 12–18 м/с и концентрацией шлака в нем 4–10 кг/м³. В мелкую фракцию шлака, соответствующую по крупности удобрениям или мелиорантам, вводят добавки на выходе из пневмокласификатора перед ее осаждением в системе очистки воздуха. В качестве добавок используют сыпучие органические и неорганические материалы (навоз, торф, птичий помет, известь, суперфосфат, мочевины и др.). Схема цепи аппаратов узла для получения шлаковых мелиорантов и удобрений из отсева шлака показана на рисунке 2.

В полевых условиях был исследован состав мелиоранта для известкования кислых почв, одним из компонентов которого является измельченный отсев, содержащий оксиды кальция, магния, фосфора, ряд микроэлементов. Материал является экологически чистым, содержание вредных и тяжелых металлов в нем существенно ниже предельно допустимых концентраций. Высокое содержание (СаО и MgO) в шлаковом отсеве, показателя активно действующих веществ (АДВ), дисперсности и растворимости характеризует этот материал как качественный мелиорант. Полевые испытания показали, что внесение шлакового мелиоранта увеличило урожайность овощных культур на опытных участках на 30%. При этом улучшились качественные показатели выращиваемой продукции [4].

Таким образом, отсев из сталеплавильного шлака фракции 0–10 мм может быть использован для производства различных видов продукции. Для этого из него необходимо максимально удалить магнитные включения, разделить на щебеночную и песчаную фракции и удалить пылевидные включения. Это позволит вернуть в оборот часть теряемого с фракцией 0–10 мм железа. За счет вторичной очистки магнитного продукта при соответствующих условиях можно будет получать железный концентрат для агломерации, а остающиеся хвосты (в виде щебня фракции 5–10 мм, песка 0–5 мм и мелиоранта с пониженным содержанием железа) использовать в строительной индустрии и в сельском хозяйстве.

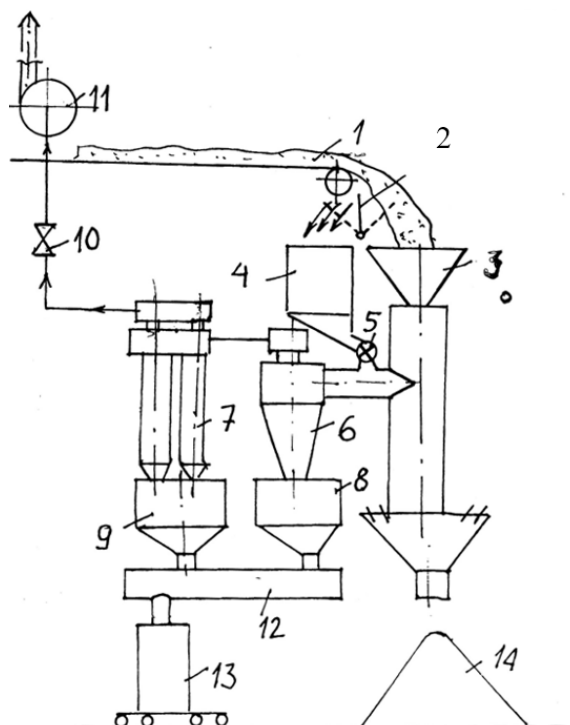


Рис. 2. Схема цепи аппаратов узла для получения шлаковых мелиорантов и удобрений из отсева шлака фракции 0–10 мм:

- 1 – отсев шлака; 2 – шибер; 3 – противоточный пневмоклассификатор; 4 – бункер корректирующих добавок; 5 – дозатор; 6 – пылесадитель циклонного типа; 7 – групповой циклон; 8, 9 – бункеры шлаковых мелиорантов; 10 – система регулировки параметров разделения; 11 – вентилятор; 12 – шнековый конвейер; 13 – упаковочная машина; 14 – штабель фракции 0–10 мм

Список литературы

1. Смирнов Л. А., Леонтьев Л. И., Сорокин Ю. В. Переработка и использование техногенных отходов металлургического производства // Тр. конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: УИПЦ, 2012. С. 15–20.
2. Демин Б. Л., Сорокин Ю. В. Переработка и использование шлака фракции 0–10 мм, получаемой в ЦПТО ОАО «НТМК» // Тр. конф. «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов». Екатеринбург, 2009. С. 181–185.
3. Пат. РФ № 2195440. Способ производства удобрений или мелиорантов из металлургических шлаков / Демин Б. Л., Сорокин Ю. В., Голов Г. В., Ситников С. М. Заявл. 08.08. 2001. Опубл. 27.12.2002.
4. Сорокин Ю. В., Демин Б. Л., Пермяков С. А. и др. Разработка состава шлакового мелиоранта и опробование его в полевых условиях // Матер. конф. «Экологические проблемы промышленных регионов». Екатеринбург, 2003. С. 344.

УДК 621.9.044

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ ОТХОДОВ

*А. А. Жерлицын, В. М. Алексеенко, Е. В. Кумпяк, С. С. Кондратьев
(ИСЭ СО РАН, г. Томск, Россия, andzh@oit.hcei.tsc.ru)*

Повторное использование композитных материалов или изделий, содержащих разнородные материалы, требует разделения обрабатываемых объектов на компоненты. Выделение структурных элементов из поликомпонентных отходов связано с процессом измельчения. При механи-

ческих нагрузках разрушение неоднородных твердых тел происходит вблизи неоднородностей, и его причиной является концентрация механических напряжений и дефектов в контактной зоне материалов. Степень отделения компонент увеличивается с уменьшением размеров фракций. Однако при этом обычно снижается производительность процесса дробления и последующей сепарации. Поэтому следует стремиться к высокой степени высвобождения элементов без значительного переизмельчения.

Альтернативой традиционным механическим методам переработки может стать электроимпульсный (ЭИ) метод дробления, в котором рабочим инструментом является канал разряда, а процесс разрушения осуществляется в водной среде. Важным достоинством ЭИ-дробления неоднородных твердых тел является высокая избирательная направленность разрушения, которая создается при ударно-волновом воздействии за счет отличия компонентов по прочностным, деформационным и акустическим свойствам. Исследования по использованию ЭИ-дробления ведутся как в направлении переработки первичного, так и вторичного сырья: волокнистые композиционные материалы, пластики с гальваническим покрытием, электронный лом и солнечные панели, шлаки от сжигания отходов, бетон и др. Несмотря на ряд положительных результатов разрушения, перспективы масштабного использования ЭИ-метода неочевидны. Основным ограничением к его использованию являются высокие удельные энергозатраты, которые для нехрупких материалов могут превышать 1000 кВт·ч/т [1]. Для сравнения: типичные значения удельных энергозатрат для традиционных механических методов составляют 5–50 кВт·ч/т, т. е. по крайней мере на порядок ниже. Поэтому одной из актуальных задач для продвижения ЭИ-технологии является повышение энергоэффективности процесса.

В представленной работе исследовано повышение энергоэффективности ЭИ-метода разрушения за счет оптимизации параметров высоковольтного импульсного генератора.

Генератор высоковольтных импульсов. Требования к генераторам определяются характеристиками канала разряда в твердом теле или в воде. Для внедрения канала разряда в твердое тело, находящееся в жидкости, требуется высокая скорость нарастания ($\sim 10^{12}$ В/с) и амплитуда напряжения ($\sim 10^5$ В), а для эффективного преобразования запасенной электрической энергии в энергию волны давления требуются малые значения волнового сопротивления и временной постоянной генератора. Указанным требованиям в большей мере удовлетворяют генераторы на основе импульсного трансформатора. Схема такого генератора показана на рисунке 1.

Разрядный контур генератора можно представить $R-L-C$ цепью. Сопротивление R состоит из сопротивления контура R_c , соответствующего потерям энергии в элементах разрядной цепи (включая разрядник S), и переменного сопротивления канала разряда $R_k(t)$. Основные параметры контура генератора, используемого в работе, обобщены в таблице 1.

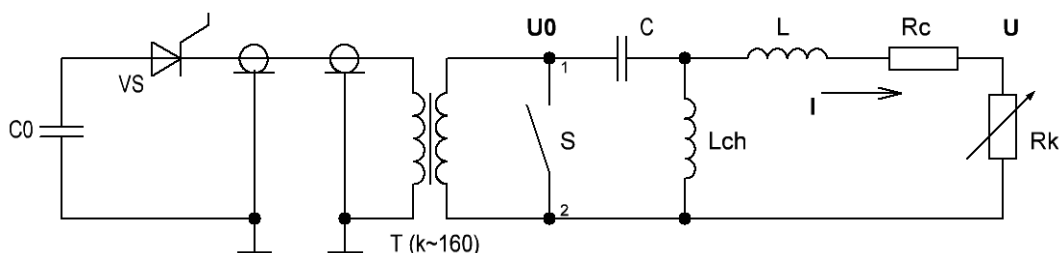


Рис. 1. Схема высоковольтного импульсно-периодического генератора:

C_0 – низковольтный емкостной накопитель, VS – тиристор, T – импульсный трансформатор, L_{ch} – зарядный дроссель, C – высоковольтный емкостной накопитель, U_0 – зарядное напряжение, S – разрядник, L – индуктивность разрядного контура, $R_k(t)$ – сопротивление канала разряда

Таблица 1

Параметры контура генератора

C , нФ	U_0 , кВ	L , мкГн	R_c , Ω	$(L/C)^{1/2}$, Ω	$(L \cdot C)^{1/2}$, нс	$R_c/(L/C)^{1/2}$
15	до 300	1,5	2,6	10	150	0,26

Сопротивление канала разряда является базовой величиной, определяющей вводимую в канал энергию, мощность и в конечном итоге совершаемую расширяющимся каналом механическую

работу. Многочисленные литературные данные по пробою в твердом теле указывают на применимость уравнения типа Вайцеля-Ромпе для описания сопротивления канала разряда

$$R_k(t) = \frac{\alpha_s \cdot l}{\sqrt{\int I^2(t) \cdot dt}} \quad (1)$$

где l – длина канала, α_s – искровая постоянная, зависящая от свойств материала (главным образом от акустической жесткости), $I(t)$ – ток разряда. Разряд накопителя C через сопротивление (1) описывается безразмерным уравнением вида [2]

$$\frac{dy}{d\tau} + y \cdot \left(\frac{K}{\sqrt{\int_0^\tau y^2 \cdot d\tau}} + m \right) + \int_0^\tau y \cdot d\tau = 1, \quad (2)$$

где безразмерные параметры $y = \frac{l}{U_0} \sqrt{\frac{L}{C}}$, $\tau = \frac{t}{\sqrt{LC}}$, $K = \frac{l \cdot \alpha_s}{U_0 \cdot (LC)^{1/4}}$, $m = R_c \sqrt{\frac{C}{L}}$, а начальные условия $y(0) = 0$, $\frac{dy(0)}{d\tau}$. Уравнение (2) позволяет рассчитать энергетические параметры канала разряда и оптимизировать параметры контура генератора. Задача оптимизации сводится к определению условий, обеспечивающих максимальные давления в искровом канале и в излучаемой волне. Для высокого давления в канале требуется реализовать наибольшую скорость нарастания электрической мощности, а для достижения высокого давления в излучаемой волне необходимо обеспечить наибольшее значение максимальной либо средней электрической мощности. Таким образом, критериями оптимизации могут выступать нормированные параметры: максимальная электрическая мощность $f_1 = P_{\max} \sqrt{LC} / E_0$, средняя скорость нарастания электрической мощности $f_2 = P' L / U_0$ и средняя мощность в искровом канале за первый полупериод тока разряда $f_3 = \frac{P_{\text{mean}} \sqrt{LC}}{E_0}$, где E_0 – запасаемая в конденсаторе C энергия.

Минимальные значения индуктивности разрядной цепи L и сопротивление контура R_c задаются конструкцией и элементной базой генератора. Поэтому основными параметрами оптимизации выступают емкость накопителя C , зарядное напряжение U_0 и длина канала разряда l . Эти параметры объединяются коэффициентом подобия $K = \frac{l \cdot \alpha_s}{U_0 \cdot (LC)^{1/4}}$ [3].

На рисунке 2 показаны результаты численного расчета критериев $f_1 - f_3$ в зависимости от коэффициента подобия K для параметра m контура, приведенного в таблице 1. Максимальные значения критерия f_1 реализуются при $K \sim 0,33$, критерия f_2 – при $K \sim 0,17$, а критерия f_3 – при $K \sim 0,22$. Таким образом, максимальную эффективность процесса ЭИ-дробления следует ожидать в диапазоне K в пределах 0,22–0,33.

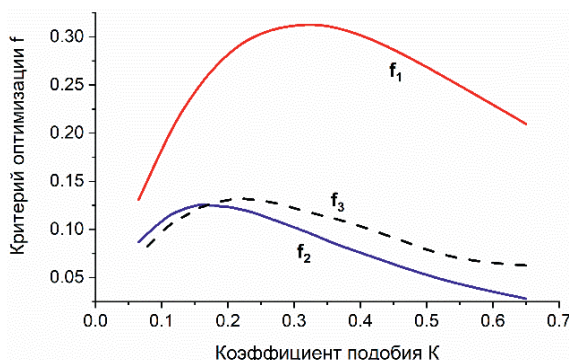


Рис. 2. Зависимости нормированных параметров $f_1 - f_3$ от коэффициента подобия K

Эффективность процесса электроимпульсного дробления. Выполнены экспериментальные исследования влияния коэффициента подобия K на эффективность процесса ЭИ-дробления. В качестве объекта разрушения использовались электронные печатные платы. Разрушение электронных печатных плат ЭИ-методом наиболее энергозатратно в сравнении с другими поликомпонентными отходами, и поэтому их использование для сравнительного анализа является особо показательным.

Варьируемым параметром выступало зарядное напряжение U_0 емкостного накопителя энергии C . ЭИ-дробление осуществляли в водопроводной воде без дополнительной обработки.

Межэлектродный зазор (l) в камере дробления был фиксированным, равным 20 мм. Частота следования импульсов составляла 5 Гц. После обработки продукт дробления разделяли на фракции: +2–5 мм, +1–2, +0,5–1, +0,3–0,5 и +0,1–0,3 мм. Определялись массы и фракционное распределение продуктов разрушения. Рассчитывали удельные характеристики: производительность процесса дробления, как потеря массы образца, пересчитанная на один импульс (m'), а также удельные энергозатраты процесса, как запасаемая в накопителе энергия, необходимая для дробления 1 г печатных плат (w').

Пример экспериментальных осциллограмм показан на рисунке 3. Из осциллограмм напряжения U и тока I определяется искровая постоянная α_s для электронных печатных плат. В представленном примере удовлетворительное совпадение экспериментальной осциллограммы сопротивления канала $R_k(t) = U(t)/I(t)$ и кривой, рассчитанной по выражению (1), достигается при $\alpha_s \sim 700 \text{ В}\cdot\text{с}^{1/2}\cdot\text{м}^{-1}$. От выстрела к выстрелу это значение варьируется от 350 до 700 $\text{В}\cdot\text{с}^{1/2}\cdot\text{м}^{-1}$, что приводит к соответствующему разбросу коэффициента подобия K .

Результаты дробления электронных печатных плат обобщены в таблице 2.

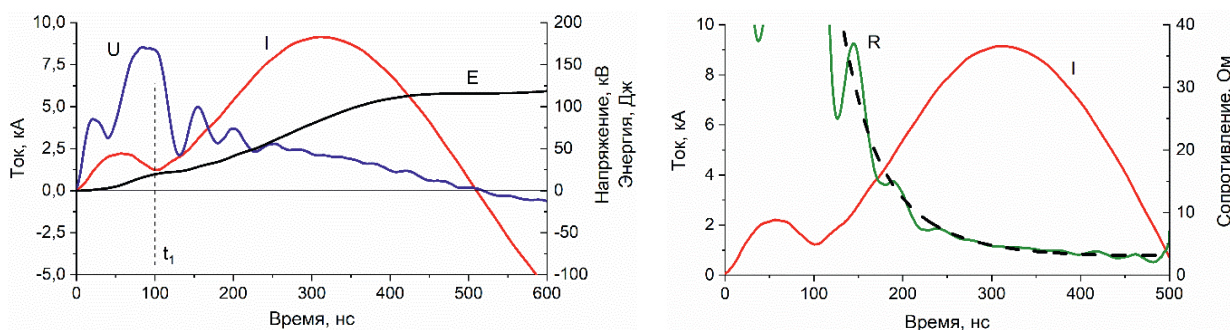


Рис. 3. Осциллограммы напряжения U , тока I , энергии E и сопротивления R_k канала разряда: сплошная линия – эксперимент; пунктирная линия – расчет

Таблица 2

Результаты дробления электронных печатных плат

K	U_0 , кВ	$E_0 = CU_0^2/2$, Дж	w' , кДж/г	m' , мг/импульс
$0,09 \pm 0,03$	260	507	27,0	22,6
$0,12 \pm 0,04$	200	300	17,6	17,1
$0,16 \pm 0,05$	150	169	9,1	7,9
$0,21 \pm 0,07$	115	99	5,8	6,4
$0,24 \pm 0,08$	100	75	5,1	5,55
$0,30 \pm 0,10$	80	48	7,4	2,42

Увеличение коэффициента K за счет снижения зарядного напряжения U_0 сопровождается уменьшением удельных энергозатрат, т.е. ростом энергоэффективности процесса дробления. Изменение K в $\sim 2,7$ раза дает снижение энергозатрат в $\sim 5,4$ раза. Минимальные удельные энергозатраты (максимальная эффективность дробления) реализованы при $K = 0,2-0,3$. Экспериментально полученное значение оптимального коэффициента K соответствует предельным значениям критериев $f_1 - f_3$.

При снижении зарядного напряжения U_0 уменьшается запасаемая в накопителе энергия (E_0), переданная в разряд и расходуемая на механическое разрушение. Как следствие, производительность процесса дробления снижается. Поддержание производительности на заданном уровне может обеспечить система параллельных искровых каналов, где для каждого контура, питающего единичный канал, реализуется $K \sim 0,3$.

Фракционный состав продуктов дробления. Качество получаемого продукта дробления определяется фракционным составом и степенью отделения компонент. На рисунке 4 представлены экспериментальные распределения фракционного состава по размеру в двойных логарифмических координатах для режимов ЭИ-дробления при разных K . Можно заметить, что данные с достаточной степенью точности ложатся на прямые линии для фракции менее 5 мм и, следовательно, могут быть описаны законом распределения вероятностей Розина – Раммлера [4]:

$P(x) = 100 \cdot \exp\left[-\left(\frac{x}{x_0}\right)^n\right]$, где n – коэффициент, характеризующий равномерность разрушения материала, x_0 – размер фракции, близкий к среднему. Средний размер фракций $\langle x \rangle = x_0 \cdot \Gamma\left(1 + \frac{1}{n}\right)$ в режимах дробления с высокой эффективностью составил около 1,6 мм. Согласно полученным распределениям во фракциях размером –2 мм содержится более 75% продукта дробления.

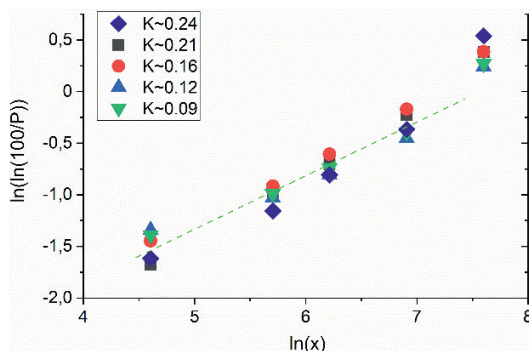


Рис. 4. Интегральное распределение вероятностей массового выхода фракций P по размеру фракций x [мкм] в логарифмических координатах

Исследования показали, что при ЭИ-дроблении печатных плат степень отделения металла от диэлектрика во фракциях +1–2 мм составляет более 96%, и даже в достаточно крупных фракциях (+2–5 мм) степень отделения реализуется на уровне 70–90%. Для сравнения, при механическом дроблении молотковой дробилкой степень отделения металла от диэлектрика около 90% достигается при измельчении до размера фракций –1 мм, а во фракциях +1–2 мм степень отделения составляет лишь 59% [5].

Заключение. Энергетические затраты на ЭИ-дробление в технологии переработки поликомпонентных отходов могут быть снижены в разы за счет оптимизации параметров контура генератора. Экспериментально найдено оптимальное значение коэффициента подобия для обеспечения высокой энергетической эффективности процесса дробления.

При дроблении поликомпонентных отходов, а именно электронных печатных плат, реализована важная особенность ЭИ-дизинтеграции – высокая селективность разрушения. Благодаря этому получена высокая степень высвобождения элементов (>96%) во фракции +1–2 мм. Такой размер фракции удовлетворяет требованиям последующего процесса эффективной сепарации.

На данном этапе развития применение ЭИ-технологии имеет смысл там, где требуется высокое качество продукта дробления и важны такие технологические параметры, как высокая селективность разрушения, сохранность полезной компоненты от разрушения, относительно малое загрязнение продуктов дробления и их небольшой нагрев, малое содержание переизмельченного материала, возможность одностадийного цикла переработки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, в рамках научного проекта № 18-29-24079 мк.

Список литературы

1. Leibner T., Hamann D., Wuschke L., Jäckel H.-G., Peuker U. A. High voltage fragmentation of composites from secondary raw materials – Potential and limitations // Waste Management. 2018. 74. P. 123–134.
2. Усов А. Ф., Семкин Б. В., Зиновьев Н. Т. Переходные процессы в установках электроимпульсной технологии. СПб.: Наука, 2000. 160 с.
3. Кривицкий Е. В., Шамко В. М. Переходные процессы при высоковольтном разряде. Киев: Наукова думка, 1979. 208 с.
4. Vesilind P. A., The Rosin-Rammler particle size distribution // Resource Recovery and Conservation. 1980. Vol. 5. P. 275–277.
5. Duan C., Zhao Y., He J., Zhou N. Research on liberation mechanism of the impact crushing waste printed circuit board // Advanced Materials Research. 2010. Vol. 113–116. P. 730–734.

RESEARCH ON THE POSSIBILITY OF USING «ERDENET» MINING TAILINGS IN THE CEMENT PRODUCTION

Oyun Byamba¹, Munkhbat Jamsran²

(1 – Department of Fundamental Sciences School of Technology, a branch of Mongolian University of Science and Technology Erdenet, Mongolia, oyun@erdenetis.edu.mn;

2 – Department of Energy and Information Technology, School of Technology Erdenet, Mongolia, munkhbat@erdenetis.edu.mn)

Nowadays, low-cost construction materials are being developed using cheap local minerals, and it is widely used [1]. Therefore, a research work is being conducted to use Erdenet mining's tailings as a siliceous raw material for construction materials.

This report was prepared based on the results of this study.

The practical significance refers to the research is:

1. To create an ecologically clean environment and develop a methodology for the rational use of associated raw materials;

2. The use of industrial powder waste will enable the production of ceramic and silicate materials using simple technologies that do not require additional processing and have low fuel and energy consumption.

The tailings characteristics of the Erdenet mine were studied. The Erdenet mine produces 530,0 tons of copper concentrate containing 23–25% copper and 4.5 tons of molybdenum concentrate containing 48–50% molybdenum per year and dumping 31.6 million tons of pulverized rock in the open pit [2].

Chemical and X-ray fluorescence analysis of Erdenet's tailings samples used in the research was dominated by silica (67,13%), relatively high levels of alumina (16,25–18,67%), iron, potassium, sodium, calcium, It has been identified as an aluminate silicate type mineral with an appropriate amount of magnesium, and it is a rich source of mineral resources that can be used in the construction materials production (Table 1).

According to the particle analysis, 11 parts with a diameter of 0–1000 μm were polished, and the part with a temperature of 125–355 μm was predominant (72,0%), with an average temperature of 180 μm . This indicates that it is suitable for manufacturing any material that does not require additional grinding in terms of mechanical components.

Table 1

Results of chemical and X-ray fluorescence analyses of tailings

№	Chemical composition	Comparison of results, %	
		Chemical analysis	X-ray fluorescence
1	SiO ₂	67.16	67.19
2	Al ₂ O ₃	16.25	18.40
3	MgO	0.56	1.07
4	Na ₂ O	3.6	2.63
5	K ₂ O	2.89	3.12
6	CaO	1.23	0.68
7	P ₂ O ₅	–	0.208
8	Fe ₂ O ₃	7.5	8.25
9	CuO	–	0.26
10	ZnO	–	0.021
11	MoO ₃	–	0.011

As a result of analyzes in the tailings found rare and trace elements Cu, Ni, Cr, Zn, Pb, Se but a small amount of toxic impurities (Table 2).

Table 2

The results of analyzes of rare elements in tailings

Element	Content		Element	Content	
	ppm	%		ppm	%
Cu	2.695	0.131	Se	<0.236	<0.11
Ni	<0.171	<0.008	Zn	0.810	0.039
K	19.922	0.976	Br	0.300	0.017
Ca	11.643	0.568	Sr	<0.367	<0.017
Ti	2.632	0.113	Ba	<0.948	<0.046
Cr	0.275	0.013	Pb	1.254	0.061
Mn	0.637	0.031	Co	0.312	0.015
Fe	37.754	1.844	As	<0.3355	<0.017

The gamma spectrometric analysis showed a level of radioactivity tailings 148.3 Bk/kg and does not exceed the allowable material in building products (Table 3).

Table 3

The gamma spectrometer analysis of tailings

The natural radioactivity of isotopes (Bk/kg)			Content elements		
²²⁵ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	U _I	Th	K
32.1	14.7	11.36	2.6	3.6	3.8

$$A_{sum} = ARa + 1,264Th + 0,086Ak = 148,348 \text{ (Bk/kg)}.$$

The results of X-ray diffractometer analysis showed that, illite, montmorillonite, albite, quartz, these minerals are the main component content (fig. 1).

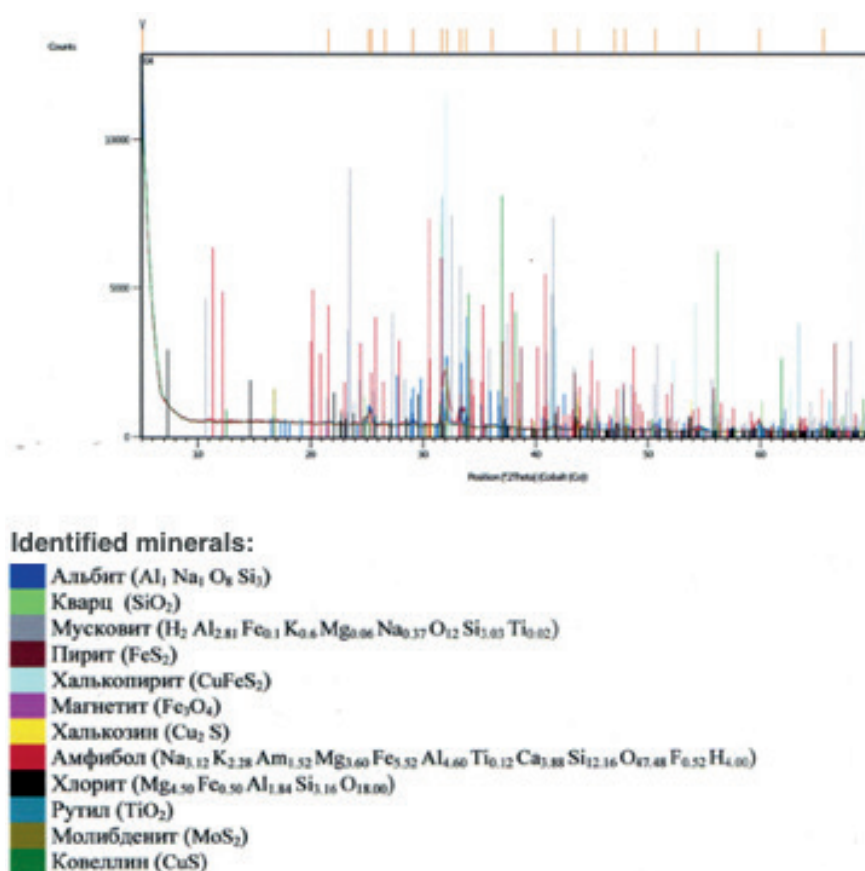


Fig. 1 X-ray diffractometer analysis of tailings

Research on the possibilities of using tailings in the cement production. Cement production in our country has been experimenting with basalt and zeolite as mineral additives in the Dornogovi “Tushleg” deposit. In the production of Portland cement, gypsum is used as an additive in the amount of 2–5% in order to adjust the hardening process during the grinding of cement clinker [5]. In order to improve some of the physical and mechanical properties of conventional Portland cement and increase production output, natural and artificial active mineral additives, as well as powdered fillers are used [6].

Therefore, in order to determine the possibility of using the tailings in Khutul and Darkhan cement production, the tailings in Khutul and Darkhan cement clinker was added up to 5%, 10%, 15%, and the strength after 3, 7, 14, 21, 28 days under normal conditions was determined, made a comparison (Table 4).

Table 4

The strength properties of cement under normal conditions, MPa

Clinker	Content tailings (%)	Period of testing cement				
		3 days	7 days	14 days	21 days	28 days
Khutul	0	206.8	211.3	218.7	256.0	298.5
	5	156.8	158.9	164.2	142.8	113.7
	10	168.3	247.3	264.9	224.1	263.3
	15	156.3	154.1	172.1	170.7	170.8
Darkhan	0	160.6	177.2	207.9	254.4	292.8
	5	231.1	255.0	267.0	261.5	242.6
	10	161.7	187.5	156.7	143.9	177.5
	15	276.3	242.0	235.4	206.3	292.5

According to the test results, it is possible to use tailings 10–12% for Khutul cement clinker and 5–15% for Darkhan cement clinker.

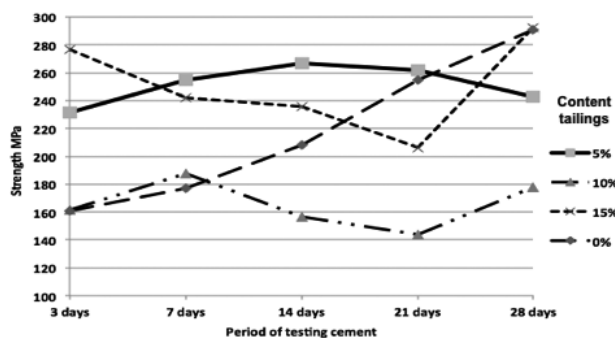


Fig. 2. Comparative diagrams strength cement Khutul under normal conditions

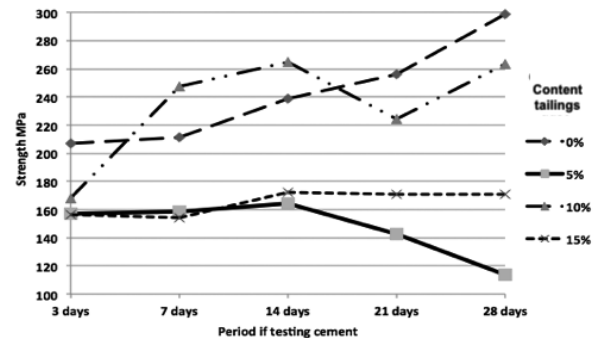


Fig. 3. Comparative diagrams strength cement Darkhan under normal conditions

Discussion and conclusion. Experiments and studies have shown that Erdenet mine tailings can be used as an active additive in the cement production, and it is essential to determine further in detail the possibility of using it as a filler material in concrete structures that meet construction and technical requirements.

According to the results of the pilot study, Erdenet mining’s tailings can be used as a construction material for siliceous raw materials with new minerals in terms of chemical and mineral composition, element content, and radioactivity. In addition, it does not require any additional grinding as an advantage.

References

- Schukina E. G., Budaeva I. I. Integrated use of mineral raw materials and industrial waste. Ulan-Ude. 2002 (Russian).
- URL: <http://www.erdenetmc.mn>.
- Zawadzki V. F., Kucherov E. A. Ceramic wall materials. Novosibirsk: NGASU, 2002. (Russian)
- Golik V. I. Environmental Waste mining. Nedra. 1995. (Russian)
- Volzheny A. V., Ivanov I., Vinogradov B. N. The use of ashes and slags fuel in the production of construction materials. M.: Stroyizdate. (Russian)
- Journal. Cement and its Applications. 2012. № 1–5.
- Lkhagvajargal Banzragch and others. White Dust Simulation for Tailings Pond of Erdenet Copper Mining Using Hysplit. 2018, January.

ОЧИСТКА ОБОРОТНЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ОТ МЕДИ МЕТОДОМ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ

А. Б. Лебедь¹, Р. И. Верхованов¹, З. А. Лебедь¹, С. В. Жиленко²

(1 – НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, a.lebed@tu-ugmk.com;

2 – ПАО «Северсталь», г. Череповец, Россия)

Операцию травления металла проводят для удаления оксидов, образующихся при термической обработке. На этом этапе происходит растворение окалина, а также части основного металла и примесных элементов. Замкнутый цикл оборота травильных растворов и промывной воды при обработке поверхности горячекатаного металла приводит к накоплению меди в растворах, а также к образованию дефекта «медной пленки» за счет цементационного осаждения меди:



Хлорид меди (II), содержащийся в травильном растворе, разлагается при температуре 850 °С в реакторе с «псевдосжиженным слоем»:



Основная часть образующегося хлорида меди (I) в виде твердых частиц удаляется из реактора с газовой фазой. Далее газовая смесь, содержащая хлористую медь (CuCl), хлористый водород, продукты сгорания природного газа и дутьевой воздух, поступает в абсорбер, в котором происходит формирование регенеративного раствора и соединений двухвалентной меди.

В процессе регенерации травильных растворов по методу Лурги удаления меди не происходит, и поступающий на линию травления регенерат изначально содержит достаточно высокое количество меди. Это в совокупности с процессом растворения меди из окалина приводит к еще большему росту ее концентрации в растворе (табл. 1) и созданию условий для цементационного осаждения меди на металлической поверхности изделия.

Повышенная температура исходных растворов и высокое содержание трехвалентного железа ограничивают использование ионообменных вариантов очистки растворов [1, 2], а методы, основанные на цементации, не гарантируют достижения высоких требований по конечной концентрации меди [3, 4]. В то же время для извлечения меди и некоторых цветных металлов из промышленных вод горно-металлургических предприятий разработаны способы, основанные на сульфидировании [5, 6]. В работах [7, 8] в качестве сульфидизаторов предложено использовать гидросульфид натрия (сульфид натрия), сероводород [9], описаны варианты синтеза реактивов. Использование сероводорода в качестве реактива-сульфидизатора сопряжено с экологическими проблемами и высокими требованиями по технике безопасности.

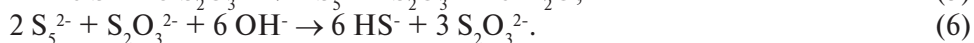
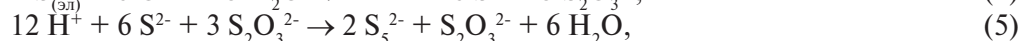
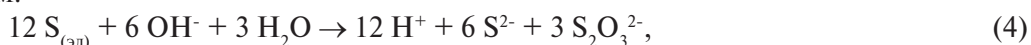
Таблица 1

Характеристики промывных растворов

Наименование	Значение	Ед. изм.
Температура растворов	85	°С
Свободная соляная кислота (HCl _{св.})	4,0–6,0	г/дм ³
Железо двухвалентное (Fe ²⁺)	0,1–0,4	г/дм ³
Железо трехвалентное (Fe ³⁺)	2,0–4,0	г/дм ³
Медь в исходном растворе (Cu)	0,01–0,15	г/дм ³
Медь в очищенном растворе (Cu)	не более 0,01	г/дм ³

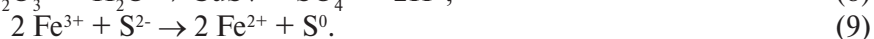
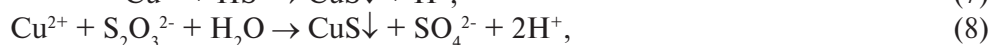
В качестве сульфидсодержащего реагента в процессе очистки травильных хлоридных растворов использовали раствор серы в гидроксиде натрия с содержанием серы 350 г/дм³, что обеспечило устойчивость раствора при условии начального весового соотношения S:NaOH, равного 1:1.

В общем виде схему взаимодействия элементарной серы с гидроксидом натрия можно представить следующим образом:



Использование гидроксида натрия создает высокую щелочность, что является благоприятным условием для растворения серы. При увеличении щелочности уменьшается устойчивость полисульфидных ионов, а повышение температуры процесса способствует образованию гидросульфид- и тиосульфат-ионов в связи с диспропорционированием полисульфидных ионов.

В промывную воду при перемешивании дозировали раствор серы в гидроксиде натрия. В растворе протекали следующие реакции:



Затем полученную пульпу направляли на отстаивание и фильтрацию. Очищенную воду и осадок анализировали методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Agilent Technologies 200 Series AA.

Требуемая степень очистки травильного раствора от меди достигается при расходе серы 3,0–3,2 г на 1 г меди (рис. 1), что более чем в шесть раз превосходит стехиометрическое количество на образование CuS.

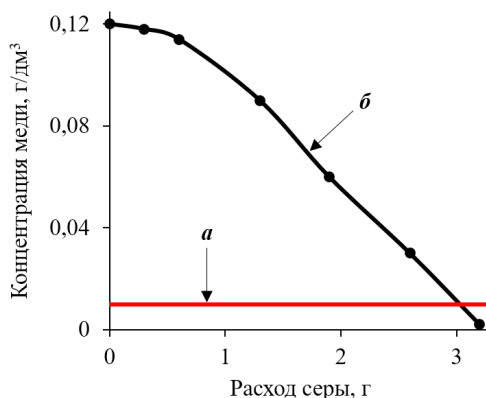


Рис. 1. Изменение остаточной концентрации меди в растворе от расхода серы:
a – требуемая концентрация меди после очистки; *б* – концентрация меди в очищенной воде

Незначительное осаждение меди в начальный период подачи сульфидизатора свидетельствует о восстановлении железа (III) по реакции (9) из промывной воды с образованием элементарной серы и подтверждается почти девяностопроцентным содержанием серы в медьсодержащем осадке (табл. 2).

Таблица 2

Состав промывного раствора и продуктов после осаждения меди

Наименование	Ед. изм.	Cu	Fe	S	pH
Промывной раствор	г/дм ³	0,12	2,74	0,59	1,1
Очищенная вода	мг/дм ³	0,058	2890	1120	1,6
Медьсодержащий осадок	%	2,92	1,68	88,7	—

Рентгенофазовый анализ (рис. 2) подтвердил преобладающее содержание в осадке элементарной серы, а также присутствие метагидроксида железа – FeO (ОН). Помимо химических и фазовых составов медных кеков, установлена высокая скорость осаждения твердых частиц (рис. 3). Исключить потери элементарной серы с кеком возможно введением операции восстановления Fe(III), что потребует обработки всего объема промывных вод. Наиболее рациональным представляется кондиционирование медного кека, которое основывается на растворении серы в гидроксиде натрия (46% товарный раствор) при температурах 115–120 °С и перемешивании. Содержание

серы в продуктах и ее распределение после операции кондиционирования приведено в таблице 3. В результате получен медный концентрат состава, %: Cu – 27,3; S – 26,3; Fe – 12,0.

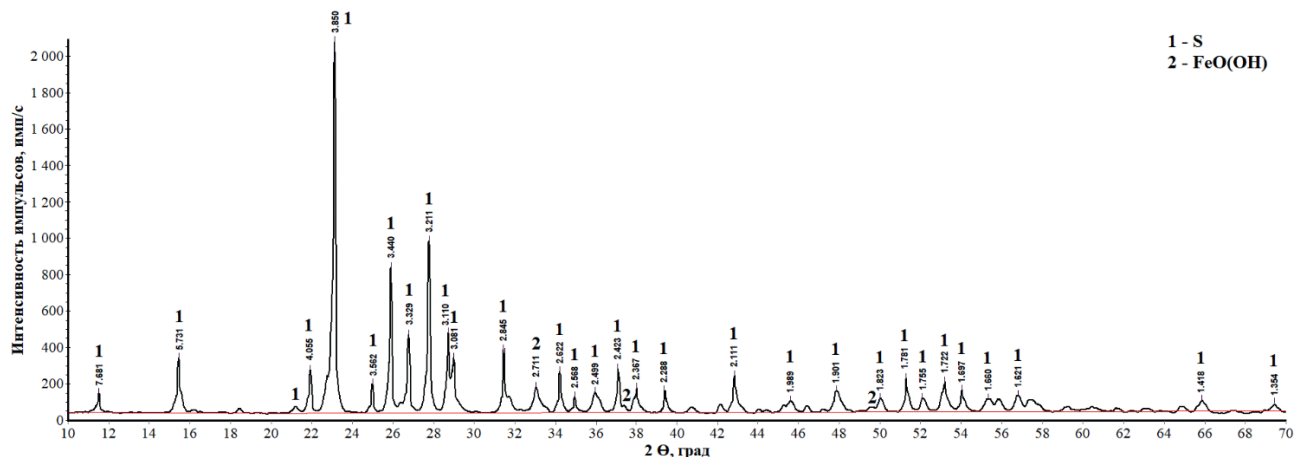


Рис. 2. Дифрактограмма медьсодержащего осадка

Таблица 3

Распределение серы по продуктам после кондиционирования медного кека

Наименование	Ед. изм.	S	Распределение, %
Медьсодержащий осадок	%	88,70	100
Раствор серы после кондиционирования	г/дм ³	78,40	93,27
Медный концентрат	%	26,30	6,73

Технологическая схема очистки травильных растворов и промывных вод при обработке поверхности горячекатаного металла представлена на рисунке 4. Основные операции включают: приготовление раствора серы в гидроксиде натрия, сульфидизацию меди в потоке медьсодержащего раствора, отстаивание твердой фазы перед фильтрацией, подачу осветленной части раствора в процессе травления, кондиционирование медьсодержащего кека, возврат раствора серы в гидроксиде натрия на приготовление сульфидизатора меди.

Операция кондиционирования позволяет вернуть в производственный цикл более 90,0% серы из промежуточного медьсодержащего осадка и обеспечить получение кондиционного марочного медного концентрата.

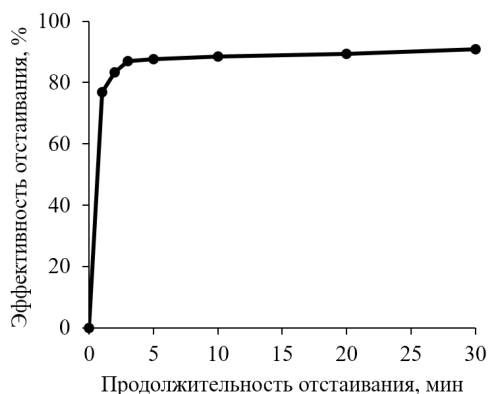


Рис. 3. Зависимость эффективности отстаивания от его продолжительности

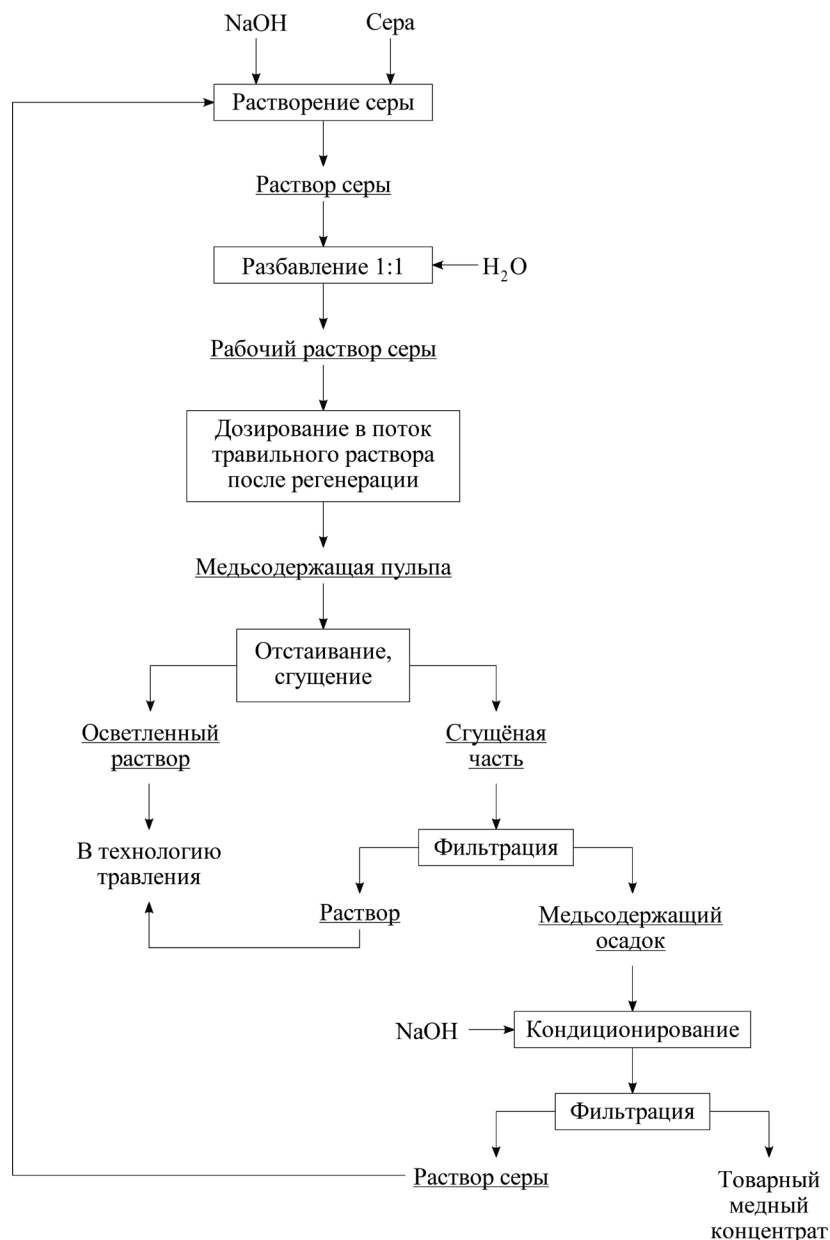


Рис. 4. Технологическая схема очистки травильных растворов от меди

Выводы. Осаждение меди в виде сульфидов является наиболее эффективным процессом для очистки промывных вод, так как сульфид-ион обладает высокой реакционной способностью по отношению к металлам. Одним из основных преимуществ использования сульфидов является то, что растворимость осадков сульфида металла очень мала ($ПР_{CuS}$ равно $6,3 \cdot 10^{-36}$). Следовательно, процесс осаждения сульфида может обеспечить высокую степень удаления металла в широком диапазоне рН.

Предложенная реагентная технология вывода меди из оборотных растворов травления поверхности горячекатаного металла позволяет достичь требуемого содержания меди в очищенной воде. Остаточная концентрация меди в оборотном растворе составляет менее $10,0 \text{ мг/дм}^3$ при использовании раствора серы в гидроксиде натрия в качестве сульфидизатора.

Избыточный расход серы при осаждении меди объясняется восстановлением Fe (III) с образованием S^0 и компенсируется операцией кондиционирования (растворения элементарной серы) медьсодержащего осадка в растворе гидроксида натрия.

Конечным продуктом технологии является кондиционный медный концентрат качеством не ниже марки МКЗ.

Список литературы

1. Курдюмов В. Р., Тимофеев К. Л., Мальцев Г. И., Лебедь А. Б. Технология комплексной очистки шахтной воды с попутным извлечением цветных металлов // Цветные металлы. 2017. № 12. С. 25–29.
2. Тимофеев К. Л., Лебедь А. Б., Мальцев Г. И. Очистка промышленных стоков и загрязненных вод горно-металлургических предприятий. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2019. 224 с.
3. Колесников В. А., Кокарев Г. А., Вараксин С. О. Возможности применения электрохимических методов в локальной очистке растворов, промывных вод и регенерации цветных металлов // Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике. М.: Мат. МдаГО, 1988. 31 с.
4. Алкаев М. И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981. 116 с.
5. Халезов Б. Д., Неживых В. А., Овчинникова Л. А. Полупромышленные испытания гидросульфидного способа извлечения цинка из растворов кучного выщелачивания // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2005. № 4. С. 278–279.
6. Ключников А. М. Исследование процессов концентрирования меди и цинка из подотвальных вод // Metallurg. 2019. № 11. С. 8–14.
7. Халезов Б. Д., Ватолин Н. А., Овчинникова Л. А., Павличенко Г. А. Исследования извлечения сульфидов меди и цинка из медно-цинковых сернокислых растворов // ГИАБ. 2005. № 1. С. 261–265.
8. 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.
9. Alvarez M. T., Crespo C., Mattiasson B. Precipitation of Zn (II), Cu (II) and Pb (II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids // Chemosphere. 2007. Vol. 66. P. 1677–1683.
10. Лаптев Ю. В., Сиркис А. Л., Колонин Г. Р. Сера и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах. Новосибирск: Наука, 1987. 158 с.

УДК 546.01

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА И ЗАМАСЛЕННОЙ ПРОКАТНОЙ ОКАЛИНЫ

*И. Н. Танутров, С. О. Потапов, М. Н. Свиридова, С. А. Лямкин, Ю. А. Чесноков, Л. А. Маршук
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, intan38@live.ru)*

Красные шламы (КШ) – отходы переработки бокситов на глинозем и замасленная окалина (ЗПО) – отход прокатного производства являются одними из наиболее массовых техногенных материалов уральских заводов. В полном объеме эти отходы не утилизируют, а накапливают 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 влажности шлама (не менее 50%). Снижение влажности до сыпучего состояния практически не производится из-за их плохой фильтруемости, что затрудняет транспортировку и подготовку шламов к дальнейшей переработке. Многочисленными исследованиями установлено, что КШ можно рассматривать как комплексное сырье, т.к. он содержит повышенные количества железа, алюминия, галлия, ванадия, скандия и РЗМ. Кроме того, в составе КШ присутствуют карбонат и гидроксид натрия [1].

Учитывая важность проблемы утилизации КШ и ЗПО, предложено множество способов их использования. Известные технические решения для КШ можно разделить на три группы: гидрометаллургические, пирометаллургические и комбинированные. В монографии [1] наиболее перспективной указана блочная технология, включающая предварительное разделение компонентов шлама с применением обогащительных методов. В других работах, например [2], пирометаллургические методы, связанные с получением чугуна (ферросилиция) и глиноземистых шлаков, отмечаются как наиболее эффективные. Отличительными чертами разработанных способов являются их многостадийность, что требует значительных инвестиций, а также невысокое качество получаемых продуктов.

ЗПО относится к наиболее сложным для утилизации отходам. По содержанию железа (65–75%) она является хорошим сырьем для производства чугуна, стали и порошков железа. Трудность ее переработки заключается в присутствии остатков прокатной смазки. Часть масла находится в свободном состоянии и может быть удалена известными способами [3]. Другая часть (3–6% от массы окалины) химически связана с поверхностью материала из-за окисления предельных углеводородов – основы смазки и может быть удалена лишь термической обработкой [4]. При этом органическую составляющую выжигают с образованием газов и сажистого углерода или переводят в конденсат, состоящий из широкого спектра органических соединений, что усложняет его использование. Предлагают также биохимическое удаление масла [5].

Авторами разработан новый подход к утилизации упомянутых выше отходов [6]. Суть его заключается в следующем. Известно, что окисленные органические соединения (например, жирные кислоты и их соли) переходят в водорастворимые соединения в присутствии щелочей. В частности, получены сведения об элементном, фазовом и гранулометрическом составе обоих видов отходов, а также их удельной поверхности [6]. Подтверждено, что основными компонентами КШ являются сложные гидроалюмосиликаты, кальцит и гематит, ЗПО – магнетит. Особенность красного шлама состоит в избыточной щелочности, а замавленной окалины – в присутствии нерастворимой органики [7]. Оба вида отходов отличаются высокой дисперсностью. КШ имеет средний размер частиц 1,6 мкм в диапазоне 0,5–12 мкм, а ЗПО – 1,2 мкм в диапазоне от 0,9 до 15 мкм. Установлено, что при нейтрализации щелочи красного шлама соляной кислотой, а окалины – при обработке щелочным раствором, средние размеры частиц увеличиваются соответственно до 2 и 14 мкм. Одновременно увеличивается удельная поверхность, м²/г: у красного шлама с 23,7 до 25,7, а окалины с 1,9 до 2,3. Как показано в [8], 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 водном растворе при повышенной температуре. Такая обработка позволяет ускорить взаимодействие, сокращает продолжительность фильтрации и обеспечивает эффективность распределения компонентов в твердом остатке.

Экспериментальная часть. Целью исследования являлось моделирование совместной переработки КШ и ЗПО в технологической цепочке, включающей выдержку водной пульпы смеси этих материалов 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, включающей колбу Бунзена, фарфоровую воронку, ресивер, вакуумный насос и вакуумметр; комбинированный 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 [7]. 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».

Таблица

Химический состав исследованных материалов, %

Материал	F _{соед}	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 по заданной температурной программе в течение 1 ч подогрели воду до температуры 95 °С, затем в реактор вводили последовательно навески КШ и ЗПО. В ходе обработки регулятор автоматически поддерживал заданную температуру, а объем жидкости в реакторе ($2,8 \text{ дм}^3$) периодически пополняли подогретой водой (всего $2,0 \text{ дм}^3$ 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 $2,0\text{--}2,2 \text{ дм}^3$, промывку с добавлением порции свежей воды использовали для выщелачивания в следующем цикле.

Результаты исследований. 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%, $12,6 \text{ дм}^3$ раствора и $2,0 \text{ дм}^3$ 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 $1,0\text{--}1,3 \text{ мг/дм}^3$ железа, $21\text{--}34 \text{ мг/дм}^3$ оксида алюминия, $3,9\text{--}8,4 \text{ мг/дм}^3$ оксида кремния, $0,9\text{--}1,2 \text{ мг/дм}^3$ фосфат-иона, $2,7\text{--}3,6 \text{ г/дм}^3$ сульфат-иона, $2,5\text{--}3,3 \text{ г/дм}^3$ иона натрия, органических ионов $0,2\text{--}0,3 \text{ г/дм}^3$. Водородный показатель раствора (рН) – 8–9. Удельный объем воды, испаренной за цикл «нагревание – термообработка», составил $31,3 \text{ дм}^3/\text{ч}$ на м^2 поверхности пульпы в реакторе.

Результаты технологического моделирования позволяют предложить технологическую схему (рис.) 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.

Первичную обработку окалина предлагается проводить на месте ее получения, а вторичную (совместно с красным шламом) – на предприятии, перерабатывающем боксит.

Технологическая схема включает операции: обработку замасленной окалина 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 окалина; транспортировку окалина для совместной обработки с красным шламом; введение отмытой окалина в реактор с перемешиванием с красным шламом в отношении (по твердому) отмытая окалина: красный шлам, равно $1:(0,75 \div 1)$, из расчета получения в смеси содержания общего железа не менее 50%; водное выщелачивание пульпы при отношении твердого к жидкому 1:(4÷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 железосодержащего концентрата или использования кека (основной вариант) для окомкования, брикетирования или агломерации.

Выводы. На укрупненной лабораторной установке выполнено технологическое моделирование стадии совместной водной обработки смеси красного шлама и замасленной прокатной окалина с задачами определения выходов и составов продуктов, получения партии промытого осадка для исследований по использованию железосодержащего сырья для последующей пирометаллургической переработки. При соотношении компонентов, равно 1:1, отношении твердого к жидкому, равно 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 $12,6 \text{ дм}^3$ конечного раствора. Определен удельный объем испарения воды, равный $31,3 \text{ дм}^3/\text{ч}$ на м^2 поверхности пульпы в реакторе. Установлены составы по железу осадка (54,4%) и конечного раствора ($1,1\text{--}1,3 \text{ мг/дм}^3$), что указывает на практически полное аккумулярование железа в осадке. Определены концентрации в продуктах обработки примесей: кремния, алюминия, фосфора, серы, оксида натрия и органики.

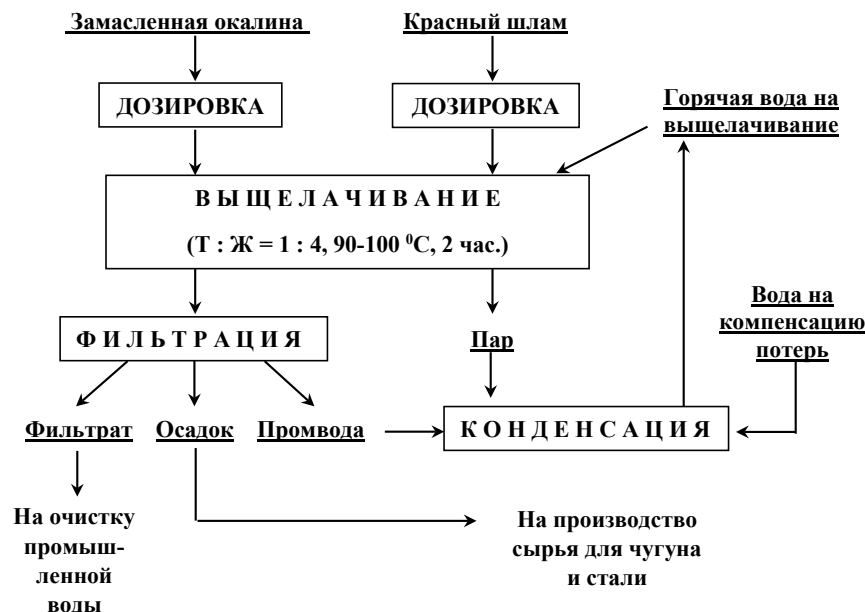


Рис. Технологическая схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины

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, а испаренной воды и промывочной воды – в оборот на выщелачивание.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-24143/19.

Список литературы

1. Сабирзянов Н. А., Яценко С. П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 385 с.
2. Леонтьев Л. И., Ватолин Н. А., Шаврин С. В., Шумаков Н. С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. М.: Metallurgia, 1997. 432 с.
3. Чемезов В. А., Янкин Г. Д., Желобецкий В. А. Переработка замасленной окалины прокатных производств // Тр. Свердл. НИИ химического машиностроения. 1997. № 3. С. 92–95.
4. Гаврилова Т. О. Анализ методов переработки замасленных железосодержащих шламов. Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. М.: ИПКОН РАН, 2008. 260 с.
5. Корнеев В. П., Борзенков И. А., Дюбанов В. Г., Леонтьев Л. И. Рециклинг замасленной окалины с использованием микробной субстанции // Металлы. 2015. № 1. С. 8–13.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННОГО ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА

М. Н. Захаров, О. В. Романова, С. А. Петрова, С. И. Норицын, Р. А. Окулов
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, *mr.mizani@mail.ru*)

Титан, благодаря своим высоким физико-механическим свойствам, является стратегическим металлом, сплавы на его основе широко востребованы во многих сферах деятельности. Особенности его химических свойств определяют ограничения в получении этого металла и его сплавов. Закономерно возникает и проблема переработки техногенных отходов и лома, содержащих этот элемент. Поиск методов переработки титансодержащих отходов ведется давно и достаточно успешно. Например, титансодержащие шлаки от легирования стали перерабатывают спеканием с содой, кислотными способами и т. п. [1–5]. В процессе производства ферротитана также образуются титансодержащие шлаки, содержащие компоненты флюсов – CaF_2 и CaO , последний в процессе хранения гидратируется до $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [6, 7].

Анализ литературы показал, что возможность отделения CaF_2 от титансодержащих отходов производства практически не исследована. Однако хорошо изучены и применяются в промышленных масштабах флотационные методы разделения флюорита и карбонатных минералов. Наиболее широко применяемым реагентом для флотации CaF_2 является олеиновая кислота ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ или $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) и ее натриевая соль (олеат натрия – $\text{NaC}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2$) [8–11]. Поскольку олеиновая кислота нерастворима в воде, ее «омыляют», добавляя щелочь. Это способствует смешению воды и кислоты, а также диспергированию последней для большего контакта с пульпой. Применение кислоты и ее соли для флотации основано на их способности прикреплять пузырьки воздуха к поверхности частицы CaF_2 , способствуя таким образом их всплытию на поверхность раствора. Согласно ГОСТ 7580–91, техническую олеиновую кислоту получают из растительных масел, непригодных для пищевых целей: горчичного, рапсового, подсолнечного, соевого и др. Поэтому она состоит из смесей жирных кислот – миристиновой, пальмитиновой, олеиновой, линолевой, стеариновой и других. На основании этой информации для разделения CaF_2 и титансодержащего материала был выбран раствор хозяйственного мыла, имеющего в своем составе стеарат натрия (натриевая соль стеариновой кислоты) и другие натриевые соли жирных кислот, кроме того, этот материал доступен и недорог.

Целью данной работы является исследование возможности разделения титансодержащей фракции и составляющих флюса для возврата полученных продуктов в производство ферротитана. Поскольку плавиковый шпат используется в составе флюса для снижения температуры плавления шлака и увеличения его жидкотекучести, а также учитывая довольно высокую стоимость CaF_2 , считается актуальным возврат его в производство. Образующиеся титансодержащие осадки возможно шихтовать с рудным материалом при выплавке ферротитана.

Для исследования был взят порошковый материал титансодержащего шлака, получаемый при производстве ферротитана на Каменск-Уральском экспериментальном металлургическом заводе (Свердловская обл.).

Методы исследования. Сушку порошков проводили в сушильном электрошкафу СНОЛ-3,5.5.3,5/5-И2. Размер и форму частиц определяли на приборе CAMSIZER-XT. Рентгенофазовый анализ исходного порошка шлака проводили на дифрактометре D8 ADVANCE. Химический анализ произведен на рентгено-флуоресцентном спектрометре S4 EXPLORER.

Для проведения эксперимента была использована ячейка, обеспечивающая барботаж пульпы при подводе воздуха от компрессора. Процесс барботажа проводили в течение 1 часа с последующим отстаиванием в течение 10 минут. Полученный раствор и донный осадок подвергали фильтрации и промывке. Фильтрацию растворов проводили на бумажных фильтрах, промывку с удалением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ проводили раствором соляной кислоты 0,01 Н.

Приготовление рабочего раствора производили путем растворения в воде стружки хозяйственного мыла (ГОСТ 30266-95) из расчета получения концентрации 3 г/дм³. Раствор готовили без подогрева, при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Гранулометрический анализ высушенного порошка показал, что средний размер частиц составляет 45,9 мкм. Форма частиц неправильная (средняя степень сферичности 0,550), но близка к симметричной (средняя степень симметричности 0,850).

В исходном порошке шлака не выявлены магнитные частицы, характерные для ферротитана. Рентгенофазовый анализ исходного порошка проводили после его сушки при 50 °С в течение 1 часа. Установлено наличие четырех основных фаз (две из них титансодержащие) в исходном образце (рис.).

Исследуемый исходный порошок шлака для лучшего смачивания предварительно был смешан с небольшим количеством рабочего раствора. Мыльный раствор заливали в рабочую ячейку, затем в нее подавали пастообразную смесь порошка и раствора. Далее проводили донный барботаж пульпы воздухом.

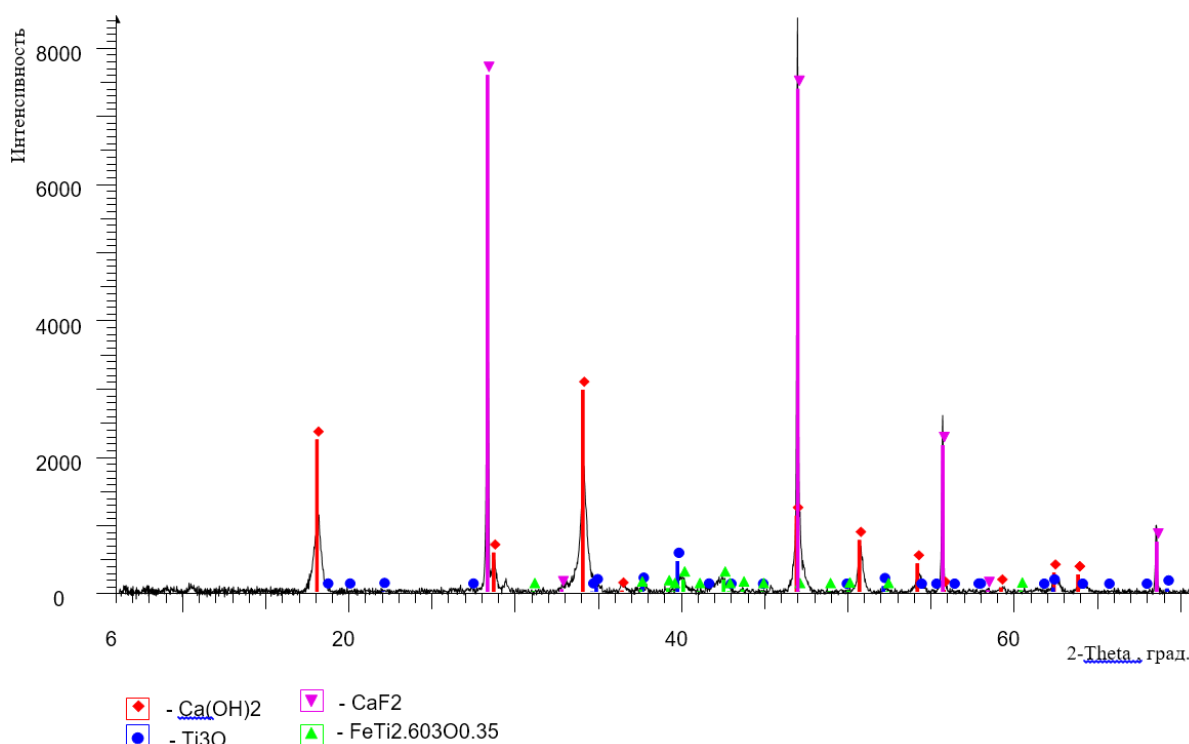


Рис. Результаты рентгенофазового анализа исходного порошка шлака

В производственном процессе на обогатительных фабриках на поверхности раствора образуется пенный продукт, содержащий CaF₂. В выполненном эксперименте пенного продукта не образовывалось, но происходило коллоидное расслоение пульпы. Частицы CaF₂ с присоединенными микропузырьками воздуха всплывали или оставались в объеме раствора, как и частицы Ca(OH)₂, а более тяжелые титансодержащие частицы оседали на дно.

Химический анализ полученных осадков показал, что содержание кальция в донном осадке снизилось, а титансодержащей фракции — увеличилось. Осадок, полученный из раствора, был повторно отправлен на седиментацию в рабочем растворе. Результаты анализа осадков, полученных во втором переделе, также показали снижение содержания кальция в донном осадке (табл.).

Поскольку количество титансодержащих составляющих порошка после второго передела остается все равно значительным, то возможны дальнейшие операции для максимального концентрирования полезного продукта. Также возможно применение других реагентов и методов для разделения составляющих флюса.

Наличие кальция в осадках всех переделов, а также полезного продукта в осадках из растворов говорит о механическом сцеплении частиц компонентов флюса с частицами титансодержащего продукта.

Результаты анализа исходного порошка шлака и осадков после барботажной пульпы воздухом

Элемент	Исходный порошок, масс. %	Осадок после передела 1, масс. %	Фильтрат после передела 1, масс. %	Осадок после передела 2, масс. %	Фильтрат после передела 2, масс. %
Ti	17,85	41,64	15,49	31,08	8,71
Fe	2,98	9,04	2,46	10,11	1,96
Al	0,99	0,89	1,07	0,72	1,09
Ca	48,74	27,3	43,08	17,22	48,31
Cu	0,04	0,09	0,048	0,096	0,037
Mo	0,24	0,69	0,153	0,41	0,104
O	27,6	17,8	35,5	11,86	31,6
Si	0,25	0,33	0,30	0,30	0,289
S	0,04	0,018	0,126	0,009	0,13
Cl	0,13	0,028	0,061	0,001	0,07
прочие	1,13	2,17	1,72	28,19	7,7

Заключение. По результатам рентгенофазового анализа титаносодержащая часть исходного порошка шлака производства ферротитана представлена соединениями Ti_3O и $FeTi_{2,603}O_{0,35}$. Имея в виду весьма низкий средний размер частиц – 45,9 мкм, в целях экологической безопасности производства и во избежание потерь ценных компонентов рекомендуется хранение шлака в закрытом помещении или быстрое его вовлечение в переработку.

Обработка порошка шлака в мыльном растворе с барботажом воздухом позволила перевести частицы компонентов флюса (CaF_2 и $Ca(OH)_2$) во взвешенное состояние в растворе и тем самым отделить их от титаносодержащего осадка. Промывка осадков раствором соляной кислоты позволила удалить $Ca(OH)_2$.

Полученные после эксперимента донные осадки, содержащие значительное количество титаносодержащего материала (а также другие ценные элементы), можно рекомендовать к использованию в виде добавки к рудному материалу при выплавке ферротитана. Осадки, полученные после фильтрации растворов, обогащенные CaF_2 (содержание кальция после 1 и 2 циклов разделения 43,1 и 48,3 масс. % соответственно), возможно вернуть в виде добавки к флюсу в тот же процесс выплавки ферросплавов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-21-00063 Росатом с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Список литературы

1. Пат. РФ № 2518042. Способ переработки титановых шлаков / Водопьянов А. Г., Кожевников Г. Н. Заявл. 20.11.2012. Оpubл. 10.06.2014. Бюл. № 16.
2. Махоткина Е. С., Шубина М. В. Шлаки процесса прямого восстановления железа как источник получения ванадия и титана // Теория и технология металлургического производства. 2015. № 2 (17). С. 60–65.
3. Пат. РФ 2578876. Способ извлечения титана из шлака, полученного при выплавке чугуна и стали из титаномагнетитового концентрата / Борисков Ф. Ф., Борисков Д. Ф. Заявл. 19.06.2013. Оpubл. 27.12.2014. Бюл. № 36.
4. Занавескин К. Л. Хлорирование отечественного титанового сырья в реакторах кипящего слоя // Титан. 2018. № 1. С. 4–7.
5. Пат. РФ 2522876. Способ переработки титановых шлаков / Саввинова А. А., Надольский А. Л., Красиков С. А. Заявл. 03.12.2012. Оpubл. 20.07.2014. Бюл. № 20.
6. Gao Z., Cheng G., Yang H. et al. Preparation of Ferrotitanium Using Ilmenite with Different Reduction Degrees // Metals. 2019. 9. 962.
7. Пат. РФ 2311469. Способ производства титаносодержащей продукции и устройство для осуществления способа / Коршунов Е. А., Гайнанов Д. Н., Ардашов М. Г. и др. Заявл. 30.06.2005. Оpubл. 27.11.2007. Бюл. № 33.
8. Польшкин С. И. Обогащение руд и россыпей редких металлов. М.: Недра, 1967. 616 с.
9. Пат. РФ 2 268 089. Способ флотационного обогащения флюоритовых руд / Касьянова Е. Ф., Птицын А. М., Руднев Б. П. и др. Заявл. 17.08.2004. Оpubл. 20.01.2006. Бюл. № 02.
10. Пат. РФ 2 255 813. Флотационный собиратель для несulfидных руд и способ его получения / Гунин С. В. Заявл. 09.30.2003. Оpubл. 10.07.2005. Бюл. № 19.
11. Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К., Янис Н. А. Теория и технология флотации руд. М.: Недра, 1990. 363 с.

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПУТЕМ АВТОКЛАВНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ САМОРАССЫПАЮЩИХСЯ ШЛАКОВ

М. С. Досекенов, Н. З. Нургали, Е. Н. Шаяхметов
(ТОО «НИИЦ ERG», г. Актобе, Республика Казахстан, Murat.Dossekenov@erg.kz)

В черной металлургии в процессе выплавки металлов образуются газообразные, твердые и жидкие виды отходов. Газообразные отходы в основной своей массе представлены оксидами углерода (CO , CO_2), летучими углеводородами и парами воды. К твердым отходам относятся шлаки и пыли, уловленные сухими или мокрыми газоочистками. Жидкие виды отходов – это в основном растворы различных солей. Разработка технологий переработки отходов, позволяющих получать из них востребованную рынком товарную продукцию, является острым и актуальным вопросом.

Сегодня основная масса пыли перерабатывается методом ее обогащения, окускования с последующим использованием в виде шихтового материала для основного производства или в качестве сырья для смежных отраслей промышленности, таких как строительная, химическая и т. д. Шлаки в подавляющем своем количестве представляют собой твердый кусковой материал, который после дробления, классификации и извлечения из него металлических включений представляет собой строительный щебень [1]. Общее распределение [2] использования металлургических шлаков представлено на рисунке 1. Отдельным классом материалов являются саморассыпающиеся шлаки, применение которых до сих пор является открытым вопросом. Текущие саморассыпающиеся шлаки можно стабилизировать различными физическими и химическими методами, что позволяет получить из них кусковой материал, в дальнейшем перерабатываемый в строительный щебень. Основным направлением в использовании распавшихся и лежалых шлаков является добавка их в строительные материалы, такие как цемент, бетонные смеси, керамические изделия, а также применение в огнеупорной промышленности в порошковом виде и в качестве сырья для огнеупорных изделий [3, 4, 5]. Из-за различных факторов внешнего (логистические и др.) и внутреннего происхождения утилизация распавшегося шлака в полном объеме до сих пор не реализована. В этой связи исследована технология автоклавной карбонизации саморассыпающихся шлаков рафинированного феррохрома (далее – РФХ) в среде углекислого газа. Данная технология позволяет получать формованные строительные изделия из свежих и лежалых распавшихся шлаков РФХ.

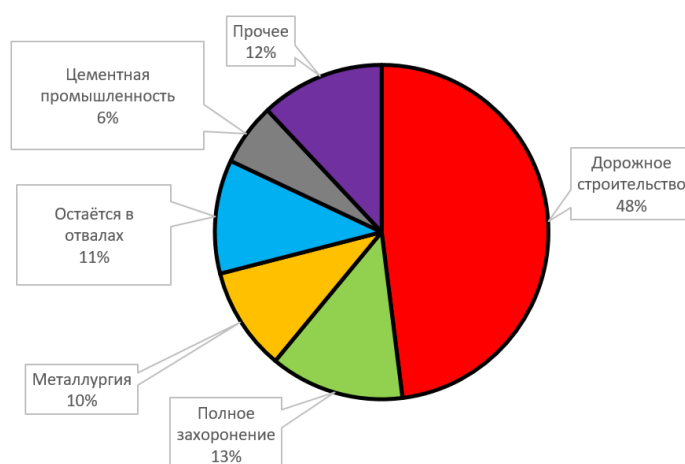


Рис. 1. Общее распределение использования металлургических шлаков

В работе использовали лежалый шлак РФХ Актюбинского завода ферросплавов АО «ТНК „Казхром“», входящего в ERG, представляющий собой смесь шлаков низко- и среднеуглеродистого феррохрома; исходный шлак был частично агломерирован за счет гидратации и частичной карбонизации атмосферным воздухом и осадками. Более 60% всего шлака составляет

пылевидный материал. Гранулометрический состав указанных шлаков представлен в таблице 1. Химический состав лежалого шлака РФХ представлен в таблице 2. В ранее проведенной работе [6] было определено, что основные оксиды (CaO и MgO) в составе шлака подвергаются активной карбонизации в среде углекислого газа при повышенных давлениях. Прочность получаемых при этом формованных изделий превышает значение в 300 кг/см².

Таблица 1

Гранулометрический состав исходного лежалого шлака

Диапазон	+5 мм	-5 – +4,0 мм	-4 – +3,2 мм	-3,2 – +2,2 мм	-2,2 – 1,5 мм	-1,5 – +1,0 мм	-1 – +0,5 мм	-0,5 – +0,355	-0,35 – +0,2	-0,2 – +0,1	-0,1 – +0,071	-0,071
%	13,14	3,04	2,72	4,55	3,08	6,72	10,69	6,21	23,34	8,05	4,72	11,80

Одним из положительных моментов технологии автоклавной карбонизации является то, что используемый здесь углекислый газ является газообразным отходом производства. Приведенная технология позволяет не только утилизировать шлаки, но и использовать углекислый газ, выбрасываемый в атмосферу.

Таблица 2

Химический состав шлака РФХ, %

Вещество	CO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Содержание, % масс.	5,4	7,0	2,7	15,1	37,5	24	7,5

Целью проведенной работы является определение количества потребляемого углекислого газа при автоклавной карбонизации лежалого шлака РФХ в зависимости от давления и длительности процесса.

В первой серии опытов образец изготавливали в виде строительного кирпича стенового одинарного 1НФ (ГОСТ 530-2012) с геометрическими размерами 65×120×250 мм на гидравлическом прессе. Для изготовления кирпичей использовался шлак, просеянный на сите с размерами ячеек 1 мм. Для придания пластичности в шлак было добавлено 7% воды сверх сухой массы. Для карбонизации использовали баллонный (40 дм³) углекислый газ (ГОСТ 8050-85). На первом этапе карбонизацию в среде углекислого газа проводили при давлении 0,6 МПа в течение 6 часов в промышленном автоклаве объемом 400 дм³.

На втором этапе карбонизация проводилась при давлении 0,6 МПа в течение 10 часов. Содержание CO₂ определяли химическим путем по количеству общего углерода по ГОСТ 23581.9-79. На рисунке 2 представлен график изменения концентрации CO₂ по глубине кирпича.

Как видно из рисунка, на диаграмме при 6 часах выдержки образцов в автоклаве не происходит существенного роста содержания CO₂ в составе кирпича. На глубине до 1 см концентрация углекислого газа возросла на 38,9%, на глубине до 1–2 см на 29,6% и на глубине 2–3 см на 11,1%. При 10 часах выдержки рост концентрации CO₂ существенно выше: до 1 см на 350%, 1–2 см на 355% и до 2–3 см на 339%.

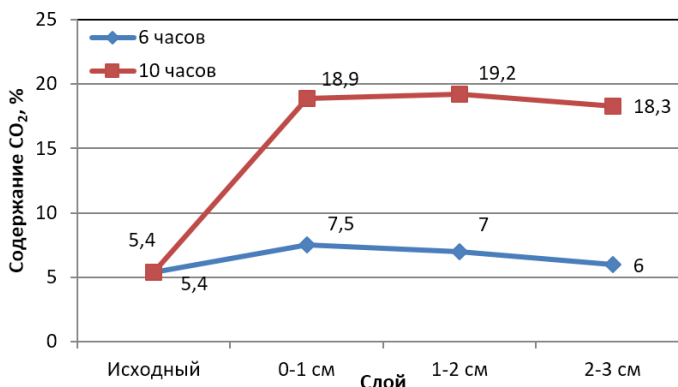


Рис. 2. Изменение концентрации CO₂ по глубине кирпича после обработки при давлении 0,6 МПа

На следующем этапе работы изучено влияние давления углекислого газа на карбонизацию более глубоких слоев формованных изделий из лежалого шлака РФХ. Изделие было сформировано в виде куба размером 100×100×100 мм. Длительность карбонизации в автоклаве составила во всех случаях по 10 часов. На рисунке 3 представлен график изменения содержания CO_2 в зависимости от глубины слоя и давления карбонизации. Содержание CO_2 во всех образцах до глубины 3,5 см имеет близкие значения. Разница не превышает 0,26 абсолютных процентных пункта в каждом из образцов. Рост CO_2 после выдержки при 1,0 МПа в среде углекислого газа в среднем составил 340%, при 1,5 МПа – 365% и при 2,0 МПа – 375%. На глубине от 3,5 до 5 см (центр) содержание CO_2 заметно снижается. После выдержки в автоклаве увеличение содержания CO_2 составило 202%, 304% и 314% соответственно.

Проведенные исследования показывают, что степень карбонизации при относительно низком давлении CO_2 в 0,6 МПа сильно зависит от продолжительности выдержки. Продление времени выдержки в автоклаве с 6 до 10 часов увеличило относительный рост содержания CO_2 на один порядок. При этом карбонизация до глубины в 3 см проходит равномерно, разница при 6 часах выдержки не превышает 25%, а при 10 часах – 5%.

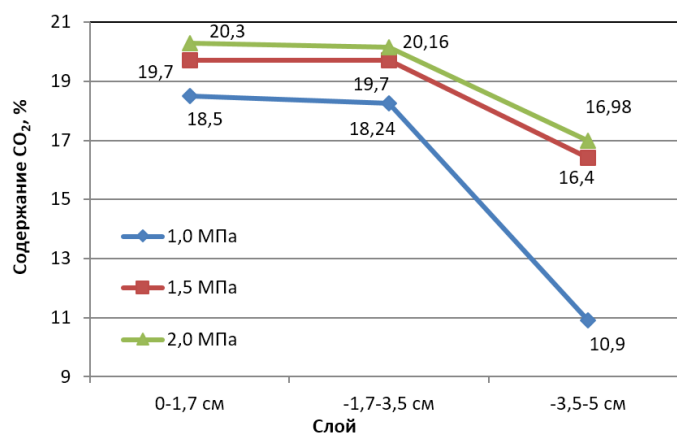


Рис. 3. Изменение концентрации CO_2 по глубине кирпича при повышенных давлениях

При повышенных давлениях процесс карбонизации по глубине идет уже не так равномерно. При давлении 1,0 МПа содержание CO_2 на глубине более 3,5 см снижается на 40%. При увеличении давления в автоклаве разница по содержанию CO_2 существенно ниже и не превышает 17% в случаях 1,5 и 2,0 МПа.

На качество карбонизации формованных изделий влияет как продолжительность выдержки, так и давление углекислого газа. При пониженных давлениях увеличение времени выдержки дает возможность увеличить содержание CO_2 почти в 3 раза. Как видно из приведенных графиков, до глубины 3,5 см при таких давлениях процесс карбонизации идет практически равномерно. С увеличением толщины слоя изделий из шлака РФХ больше 3,5 см содержание CO_2 на более глубоких слоях растет не так интенсивно, как на поверхностных, что видно на образцах, выдержанных при 1,0 МПа. Дальнейшее увеличение давления способствует увеличению равномерности распределения CO_2 внутри изделия.

Список литературы

1. Шаповалов Н. А., Загороднюк Л. Х., Тикунова И. В., Шекина А. Ю. Рациональные пути использования сталеплавильных шлаков // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 1–2. С. 439–443.
2. Паршин В. М. Дошли до отвала. Металлургический шлак нуждается в переработке // *Российская газета*. Спецвыпуск № 252 (6228). 2013 [Электронный ресурс]. URL: <https://rg.ru/2013/11/08/pererabotka.html> (дата обращения: 25.11.2019).
3. Кожамуратов Р. У., Сафаров Р. З., Шоманова Ж. К., Носенко Ю. Г. Утилизация отходов ферросплавного производства // *International Scientific Conference «Global Science and Innovations 2017»*: матер. конф. Бурса, Турция, 2017. С. 207–213.
4. Найдек В. Л. Переработка металлургических шлаков // *Металл и литье Украины*. 2003. № 2. С. 32–34.
5. Алексеенко А. А., Москвин Е. И., Птичников В. А. Улучшение характеристик бетонов путем ввода активной минеральной добавки – молотого доменного шлака // *Молодой ученый*. 2015. № 24. С. 80–85.

УДК 669.778:504.064

СОСТАВ И СВОЙСТВА СУЛЬФИДНО-МЫШЬЯКОВИСТОГО КЕКА

Д. О. Новиков, Е. Н. Селиванов, Л. И. Галкова

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, Dm93nvk@gmail.com)

Проблема обезвреживания и утилизации мышьяк содержащих твердых отходов значима для многих предприятий цветной металлургии. В производственном процессе мышьяк концентрируется в пылях, кеках [1]. Отходы данного типа утилизируют с переводом мышьяка в нерастворимые соединения, удобные для складирования в отвалах и хвостохранилищах или захоронения на специализированных полигонах. Следует отметить, что с увеличением длительности хранения отходов угроза заражения окружающей среды возрастает, так как любое их складирование или захоронение носит временный характер и представляет потенциальную экологическую опасность [2].

С целью уменьшения негативного влияния на окружающую среду основные усилия направлены на разработку технологий, предупреждающих инфильтрацию мышьяка из твердых отходов с целью сокращения его поступления в гидросферу до экологически приемлемого уровня. Для этого предложено вводить в эти отходы оксид кальция (известь), соли трехвалентного железа, проводить обработку сульфатом железа, сульфидом аммония и другими реагентами, обеспечивающими перевод мышьяка в малорастворимые соединения типа скородита или ферригидрита – мышьяковых гидроксидов трехвалентного железа [2, 3]. До настоящего времени не выработано единого мнения об оптимальном варианте стабилизации мышьяка, степень выщелачивания которого зависит от состава и форм мышьяк содержащих соединений [4, 5].

Масштабным мышьяковистым продуктом является кек сернокислотных предприятий, перерабатывающих сульфидные медно-цинковые концентраты. В процессах плавки концентратов мышьяк переходит в штейн на 11%, в шлак – 13%, в пыли – 35,2%, но около 75,2% от его исходного количества выводят из процесса с сернистыми газами, направляемыми на производство серной кислоты, где он концентрируется в промывных растворах. Очистку кислоты от мышьяка ведут его осаждением гидросульфидом натрия:



После фильтрации пульпы выделяют тонкодисперсный осадок сульфидно-мышьяковистого кека. Термообработка такого материала позволяет создать удобный для захоронения, плотный и невыщелачиваемый продукт [8, 9]. Оценка эффективности данного направления утилизации отходов проверена по отношению к мышьяк содержащим кекам ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод». Согласно данным химического анализа, исходный образец (табл. 1) содержал 55% As и 33,6% S, а также примеси Pb, Cu, Zn, Cd и др.

Таблица 1

Химический состав кека СУМЗ, %

Элемент	As	Cd	Cu	Fe	K	Na	O	Pb	S	Si	Sb	Se	Zn
Содержание	55,3	0,16	0,097	0,064	0,007	0,21	7	2,58	33,6	0,034	0,18	0,18	0,58

Эксперименты проведены путем сплавления кека (табл. 1) с порошком элементарной серы, взятым в количестве 5, 20, 40 и 50%. Эксперименты вели в муфельной печи, при заданной температуре с выдержкой в течение 1,5 часа. После сплавления образцы охлаждали, дробили до крупности 1–3 мм и подвергали выщелачиванию в воде или буферном растворе.

Водное выщелачивание исходного образца вели при температуре 25 °С в течение 24 часов при непрерывном перемешивании. После чего пульпу фильтровали, в растворе были определены содержания As, S, Zn и Pb. Кроме того, выщелачивание мышьяка проводили для монолитных и раздробленных образцов в статическом режиме при соотношении твердый материал – буферный раствор, равном 1:20, и температуре 25 °С. Экстракционную жидкость [10] готовили смешением 5,7 см³ уксусной кислоты и 64,3 см³ раствора 1,0 Н гидроксида натрия в 500 см³ воды, после чего объем доводили до 1 дм³, рН среды 4,93. После 18 часов перемешивания образца с буферным раствором экстракт отделяли от твердого вещества (отфильтровывали) и анализировали на содержание мышьяка.

Рентгенофазовый (РФА) анализ образцов выполнен на дифрактометре ДРОН 2.0 (Cu-K α излучение, графитовый монохроматор на выходящем пучке). Для расшифровки дифрактограмм использована база данных ICDD PDF-2.

Исходный кек представлен, по данным РФА, рентгеноаморфным сульфидом мышьяка (As₂S₃). Также выявлены рефлексы сульфата свинца – PbSO₄ и оксида мышьяка As₂O₃ (рис. 1). О присутствии значительного количества рентгеноаморфной фазы свидетельствует гало в области углов (2 θ) 14–18 и 22–46°.

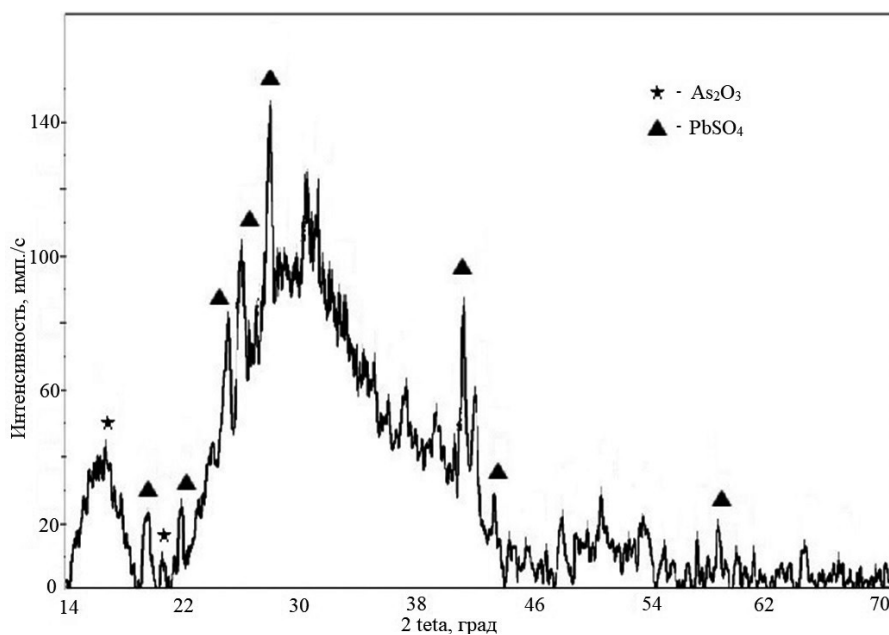


Рис. 1. Рентгенограмма исходного кека

Выщелачивание исходного кека показало, что в водной вытяжке содержится 170 мг/дм³ мышьяка, 1200 серы, а также 150 цинка и 3,1 мг/дм³ свинца. Полученные данные многократно превышают предельно допустимые концентрации.

После сплавления с серой кек приобретает компактный вид (рис. 2), однако остается в стеклообразном состоянии. Плотность полученных образцов близка к значениям, характерным для As₂S₃. Основные рефлексы на рентгенограмме (рис. 3) не изменили своего положения и интенсивности после сплавления кека с элементарной серой.

После дробления образцов и их обработки в буферном растворе определены показатели по растворению мышьяка и серы. Как показали результаты экспериментов, сплавление кека с элементарной серой значительно снижает переход мышьяка в экстракционную жидкость. Достигнутое минимальное значение содержания мышьяка в жидкости составляет 3,3 мг/дм³. Следует отметить, что достаточно низкие значения – 3,7 мг/дм³ достигнуты при выщелачивании образцов кека, сплавленных с 20% серы (табл. 2).

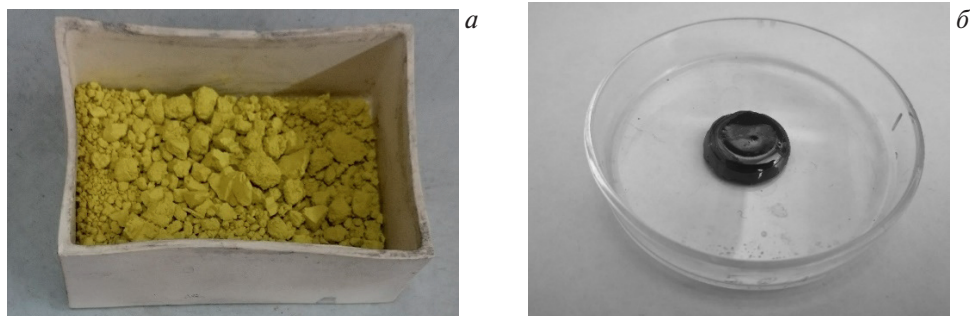


Рис. 2. Вид кека (а) до и после (б) сплавления с серой

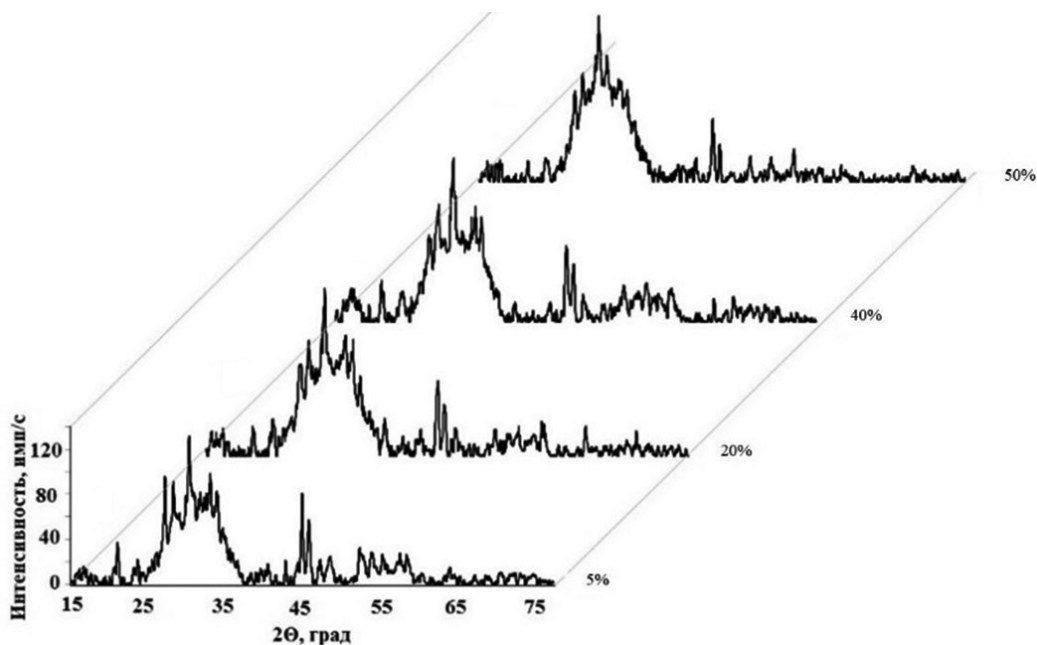


Рис. 3. Рентгенограммы кека после сплавления (420 °С) с элементарной серой, взятой в количествах 5–50%

Таблица 2

Результаты анализа растворов от выщелачивания кека, сплавленного с элементарной серой

Добавка серы, %	Концентрация, мг/дм ³	
	As	S
5	7,2	51,2
20	3,7	52,9
40	3,6	54,7
50	3,3	52,1

Одним из критериев, обеспечивающих сокращение перехода мышьяка в раствор, является уменьшение доли мелкодисперсных (пылеобразных) частиц. Сплавление с элементарной серой обеспечивает компактирование материала, что обуславливает снижение поступления мышьяка в водную среду в виде суспензии, а также растворимости из сплавов $As_2S_3 - S$. Достигнутые показатели несколько ниже норм ПДК <5 (мг/дм³).

Метод сплавления кеков с элементарной серой позволяет подготовить мышьяксо­держащие материалы к захоронению. Полученные результаты обеспечат снижение инфильтрации мышьяка из кеков, что важно, например, при их утилизации путем введения в закладочный материал в горных выработках [11].

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24093 мк.

Список литературы

1. Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. Мышьяк. Новосибирск: Сибирское университетское изд-во, 2004. 363 с.
2. Копылов Н. И. Проблемы мышьяксодержащих отвалов. Новосибирск: Гео, 2012. 182 с.
3. Nazari A. M., Radzinski R., Ghahreman A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic // Hydrometallurgy. 2017. Т. 174. С. 258–281.
4. Исабаев С. М., Кузгибекова Х. М., Жинова Е. В., Зиканова Т. А. Исследование поведения соединений мышьяка в различных средах // Международный научно-исследовательский журнал. 2013. № 8–2 (15). С. 22–24.
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. Селиванов Е. Н., Новиков Д. О., Беляев В. В., Скопов Г. В. Распределение мышьяка по продуктам пирометаллургической переработки медно-цинкового концентрата // Цветные металлы. 2020. № 1. С. 14–18.
7. Селиванов Е. Н., Новиков Д. О., Беляев В. В., Скопов Г. В. Мышьяк в продуктах химико-металлургической переработки медно-цинковых концентратов // Тр. конф. «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 132–134.
8. Пат. РФ № 2483129. Способ обезвреживания мышьяксодержащих сульфидных кеков / Передерий О. Г., Кляйн С. Э., Потьлицин В. А., и др. Опубл. 27.05.2013.
9. Пат. Японии № 53–25711. Обработка осадка сульфида мышьяка / Урио Яцухико, Ямада Юкиеси. Опубл. 28.02.78.
10. Toxicity Characteristics Leaching Procedure. 1986. 51. 216.
11. Бачурин Б. А. Утилизация мышьяксодержащих отходов в складочном материале рудников // Горное эхо. 2019. № 2. С. 16–20.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абдеев Р. Г. 408, 460
Абдеев Э. Р. 408
Абдурахманов Б. М. 283
Агарова Н. Е. 361
Акбердин А. А. 188, 192
Алабушев А. В. 392
Алексеев С. Г. 463
Алексеев В. М. 506
Алекторов Р. В. 137, 195, 198, 274
Алпатов А. А. 72
Амдур А. М. 482
Анахов С. В. 412, 493
Анисонян К. Г. 235
Архипов Г. И. 57
Архипов П. А. 263
Ахмаджонов У. М. 445
Бабайлов Н. А. 418
Бабенко А. А. 385
Бабынин Э. В. 442
Бадеева Е. К. 442
Байсанов А. С. 150
Байсанов С. О. 150
Балмаев Б. Г. 94, 237, 240
Барбин Н. М. 463
Батуева Т. Д. 342
Бахтеева Н. Д. 86
Беликов С. В. 382
Белокурова Е. В. 28
Белокуровам А. В. 426
Бендеров О. В. 145
Берсенов И. С. 134
Бибанаева С. А. 233
Бикин К. Б. 165
Билалов Д. Х. 68, 403
Бове А. Л. 142, 323
Бородин Д. Д. 235
Брагин В. В. 134
Булаев А. Г. 254
Булатов К. В. 475
Бурабаева Н. М. 78
Бурмасов С. П. 382
Быковский Н. А. 457
Вараксин А. В. 377
Ведмидь Л. Б. 337, 472
Верходанов Р. И. 514
Ветчинкина Т. Н. 94, 237, 240
Витькина Г. Ю. 137, 195, 198, 274
Воинков Р. С. 300, 302, 334, 377
Волков А. И. 318, 320
Волкович В. А. 323
Володин В. Н. 78, 82
Волокитина И. Е. 358
Волошина А. Д. 442
Воронина Н. С. 129
Вусихис А. С. 122, 274
Вьюхин В. В. 406
Вязникова Е. А. 195
Гаджиев М. Х. 180, 183, 395, 399
Газалеева Г. И. 475
Газалиев А. М. 480
Газизов И. Ш. 145
Галкова Л. И. 329, 528
Гельчинский Б. Р. 111
Герман Д. Ю. 365
Гибадуллин Т. З. 300
Головко Л. А. 96
Гонтарь Е. В. 426
Горбачев В. П. 225
Горбунова А. 365
Греков С. В. 96
Грехов С. К. 420
Григорович К. В. 165, 169, 173
Григорьева А. Р. 365
Грудинский П. И. 466
Гузанов Б. Н. 403, 412, 493
Гулемова Л. Р. 408
Гуляева Р. И. 257, 325
Гуляков В. С. 201
Давлетшин А. Р. 361
Давыдов А. Г. 115
Дашевский В. Я. 50
Демин Б. Л. 218, 503
Димитров В. М. 337
Дмитриев А. Н. 137, 195, 198, 242
Добужская А. Б. 28, 426
Долматов А. В. 423
Досекенов М. С. 525
Дрозин А. Д. 103, 108
Дудко В. А. 153
Дудоров М. В. 108
Дюбанов В. Г. 72, 466
Егиазарьян Д. К. 260, 472
Ермаков А. В. 266
Ерцев В. А. 392
Есенгалиев Д. А. 150
Ёлкин Д. К. 306, 310, 313
Ёлкин К. С. 156, 306, 310, 313
Жаканбаев Е. А. 78
Жерлицын А. А. 506
Жиленко С. В. 514
Жилов В. И. 347
Жиляков А. Ю. 382
Житлухина М. Е. 382
Журавлев А. А. 216
Жучков В. И. 50, 205, 209, 212, 340, 386
Забиров Т. З. 457
Заблоцкая Ю. В. 235, 250
Зайченко А. Ю. 88
Закирничный В. Н. 475
Закунов А. С. 466
Занавескина С. М. 246
Занавескин К. Л. 246
Захаров Е. С. 361
Захаров М. Н. 111, 423, 522
Заякин О. В. 50, 150, 209, 212, 340
Зверева А. А. 377
Звягин А. А. 105
Зеневич С. Г. 145
Зиатдинов М. Х. 162
Зиновеев Д. В. 72, 466
Зобнин Б. Б. 450
Золотых М. О. 137
Ивакин Д. А. 287, 291

- Иванников А. Ю. 187
Иванов А. Б. 323
Иванов М. Г. 230
Игнатов А. А. 431, 437
Ильиных Н. И. 111
Ильичев М. В. 183, 399
Исагулов А. З. 150
Казаков В. А. 145
Калайда Т. А. 187
Калимулина Е. Г. 503
Калинин Г. Ю. 382
Канныкин С. В. 86
Кантаев А. С. 242
Каплан М. А. 187
Капсаламова Ф. Р. 373
Карлина А. И. 156, 313
Кель И. Н. 205
Ким А. С. 188, 192
Киричков А. А. 28, 426
Кирсанкин А. А. 187
Клюшников А. М. 257
Кобелев А. М. 463
Ковязин А. А. 298
Козлов П. А. 287, 291
Колобова Е. Н. 365
Кологриева У. А. 318, 320
Комолова О. А. 165, 169, 173
Кондратьев С. С. 506
Копылов Н. И. 53, 470, 500
Королев А. А. 302
Королев О. А. 423
Королёв А. А. 300
Корякин М. Н. 300
Костилова Г. В. 347
Костылев В. А. 380
Кочетков В. В. 450
Красиков С. А. 373
Краснов А. В. 165
Крашенинин А. Г. 349
Краюхин С. А. 263, 298, 300, 302
Кузин Е. Г. 225
Кузмиченко В. М. 426
Кузьменко Г. Ф. 266
Кузьмин Б. П. 423
Куленова Н. А. 345
Куликов Ю. М. 395
Кумпяк Е. В. 506
Курбанов М. Ш. 283, 445
Курдюмов В. Р. 489
Куркина Е. Ю. 103
Кушнарев А. В. 28, 426
Лебедь А. Б. 514
Лебедь З. А. 514
Леонтьев Л. И. 16, 50, 122
Лехов О. С. 68, 403
Линников О. Д. 269
Лобанов В. Г. 266
Логинов Ю. Н. 416, 418, 420
Лубяной Д. А. 225
Лукин А. С. 169
Лямкин С. А. 118, 518
Макарова А. С. 497
Мальцев Г. И. 489
Мамонов С. В. 475
Мамяченков С. В. 287
Маркидонов А. В. 225
Маркин Л. Д. 431, 437
Маршук Л. А. 518
Матушкин А. В. 412
Матушкина И. Ю. 493
Матюхин В. И. 153
Матюхина А. В. 153
Медянкина И. С. 269
Мейрамов М. Г. 480
Мелентьев Г. Б. 36, 60
Мещеринов В. В. 145
Миндубаев А. З. 442
Минзанова С. Т. 442
Миронова Л. Г. 442
Михайлова Л. Ю. Р. 340
Михалев А. В. 68, 403
Михеенков М. А. 260, 472
Молдурушку М. О. 470
Монахов А. С. 361
Морозов А. О. 165
Москалев П. В. 105
Мулдахметов З. М. 480
Мусин А. Т. 300
Мухамадеев Ф. Ф. 300, 334, 377
Некрасов И. В. 260, 472
Нечаев А. В. 230
Нечаев А. И. 129
Никитина В. А. 343
Ниценко А. В. 78
Новиков Д. О. 528
Новоселова А. В. 142, 323
Норицын С. И. 522
Нохрина О. И. 306
Нуралиев У. М. 283, 445
Нургали Н. З. 525
Овсянникова И. В. 457
Овсянников Б. В. 233
Овчинникова Л. А. 195, 209
Озеров С. С. 278
Окулов Р. А. 522
Олюнина Т. В. 250
Оналбаева Ж. С. 345
Ордабаева А. Т. 480
Ординарцев Д. П. 349
Орыщенко А. С. 382
Пакриева Е. Г. 365
Панова М. О. 466
Паньков В. А. 423
Паньшин А. М. 287, 291
Пасечник Л. А. 72, 233, 269
Пахомов Р. А. 278
Пестряков А. Н. 365
Петелин А. Л. 466
Петракова О. В. 60
Петров А. Ф. 96
Петрова С. А. 205, 325, 522
Пикалов С. М. 257
Пикулин К. В. 325
Пинтилие Б. Ф. 90
Плеханов С. К. 263
Повар И. Г. 90
Погодин А. М. 165, 173
Подлесный Д. Н. 88
Полянский Л. И. 418
Потапов С. О. 518
Пудов Е. Ю. 225
Пыкин Ю. А. 412, 493

- Радушев А. В. 343
 Рашидов Х. К. 445
 Ремпель А. А. 380
 Ровнушкин В. А. 218
 Рогожников Д. А. 298
 Рожихина И. Д. 306
 Романова О. А. 453
 Романова О. В. 111, 423, 522
 Рошин В. Е. 108
 Ручьев А. М. 60
 Рябухин Е. А. 266
 Сабирзянов Н. А. 233
 Садыхов Г. Б. 235, 250
 Сайтов Р. И. 460
 Салганский Е. А. 88
 Салина В. А. 212
 Сальникова Е. В. 347
 Саргсян М. А. 395, 399
 Свиридова М. Н. 118, 518
 Севостьянов М. А. 187
 Селиванов Е. Н. 16, 122, 257, 274, 528
 Сельменских Н. И. 385
 Семенов А. Ф. 466
 Сергеева С. В. 325
 Сивцов А. В. 156, 306, 310, 313
 Сизаск Е. А. 105
 Синицин Н. И. 406
 Сиротин Д. В. 453
 Скачков В. М. 233, 269
 Скоморохов В. А. 266
 Скосарева Т. В. 345
 Смирнов А. Л. 218
 Смирнов Л. А. 28, 218, 382, 385, 426, 503
 Смирнов М. А. 187
 Смоленский В. В. 142, 323
 Смороков А. А. 242
 Снегирев И. В. 416
 Снигура И. Р. 96
 Соина-Кутищева Ю. Н. 225
 Соловьев И. В. 382
 Солодухин А. А. 134
 Сон Э. Е. 180, 183, 395, 399
 Сорокин Ю. В. 503
 Спиридонов М. В. 145
 Спыну О. О. 90
 Стерхов Е. В. 369
 Султангазиев Р. Б. 188, 192
 Суриков В. Т. 233
 Сычев А. В. 205, 209, 212
 Танутров И. Н. 118, 518
 Таскин А. В. 485
 Терентьев Д. И. 463
 Тимашов А. Е. 302
 Тимофеев К. Л. 298, 300, 302, 334, 377, 489
 Ткачев Н. К. 115
 Тогобицкая Д. Н. 96
 Тодорова Е. В. 86
 Требухов С. А. 78
 Тужилин А. С. 94, 235, 237, 240, 250
 Тулаганов С. А. 283, 445
 Тулеушев Ю. Ж. 78
 Тюфтяев А. С. 180, 183, 395, 399
 Тюшняков С. Н. 16, 122, 329
 Удоева Л. Ю. 325, 329
 Уполовникова А. Г. 385
 Упоров С. А. 369
 Федорова О. М. 337
 Федоров С. А. 482
 Федосеев А. Н. 497
 Федотов Д. Р. 485
 Федотов М. А. 72
 Филиппенков А. А. 392
 Филиппов М. А. 392
 Хабаева А. Р. 460
 Халимуллина Ю. Р. 263
 Хальченко И. Г. 485
 Хасанова А. Ф. 460
 Хафзетдинов Е. Р. 460
 Хлыст И. С. 426
 Хлыст С. В. 426
 Хренников А. А. 448
 Цветков М. В. 88
 Целищев Ю. Г. 129
 Цикарев В. Г. 392
 Чегерева К. Л. 105
 Ченцов В. П. 122
 Чесноков Ю. А. 134, 518
 Чикова О. А. 406
 Чумарев В. М. 329
 Шапкин Н. П. 485
 Шапошник А. В. 105
 Шаяхметов Е. Н. 525
 Швецов М. В. 408
 Шевелев М. М. 68, 403
 Шешуков О. Ю. 260, 472
 Шибанова Л. Н. 100, 126
 Шкирмонтов А. П. 222
 Шкуратов А. Л. 485
 Шулаев Н. С. 457
 Шунин В. А. 263, 300, 302, 334, 377, 397
 Эрназаров М. 445
 Эстемирова С. Х. 369
 Юсупов Д. И. 180, 395
 Яковлева Л. М. 361
 Якорнов С. А. 291
 Яценко С. П. 233, 269
 Yuamba Oyun 511
 Jamsran Munkhbat 511

Научное издание

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, 6–9 октября 2020 года

Рекомендовано к изданию Ученым советом Института металлургии УрО РАН
(Протокол № 9 от 28 августа 2020 г.)



Ответственный за выпуск:
научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН *Л. А. Маршук*

Редакционная подготовка:
младший научный сотрудник *М. Н. Захаров*,
научный сотрудник, кандидат технических наук *Л. Ю. Михайлова*,
младший научный сотрудник *О. В. Романова*

Верстка *А. Ю. Тюменцевой*
Корректор *Е. В. Чагина*

Подписано в печать 25.09.2020. Формат 60×84/8. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 62,30. Уч.-изд. л. 46,73. Тираж 300 экз. Заказ 12392

Институт металлургии УрО РАН
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, тел. +7 (343) 267-91-24
E-mail: ferro@ural.ru

ООО Универсальная Типография «Альфа Принт»
620049, Екатеринбург, пер. Автоматики, 2 ж
Тел. +7 (800) 300-16-00. www.alfaprint24.ru